Lunge, Georg,

Die Industrie der Steinkohlentheer-Destillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung

Braunschweig 1882

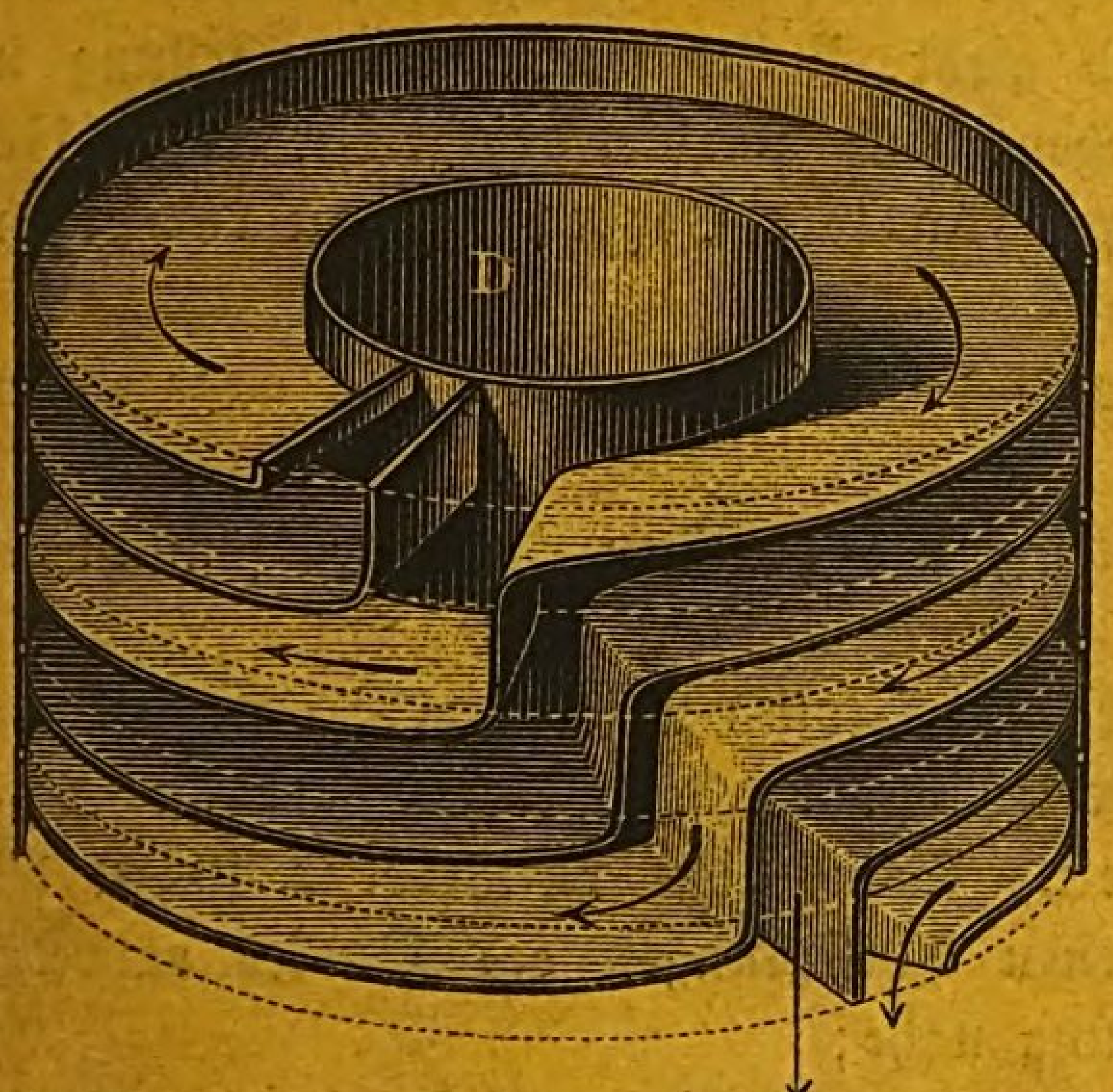
Handbuch der chemischen Technologie.

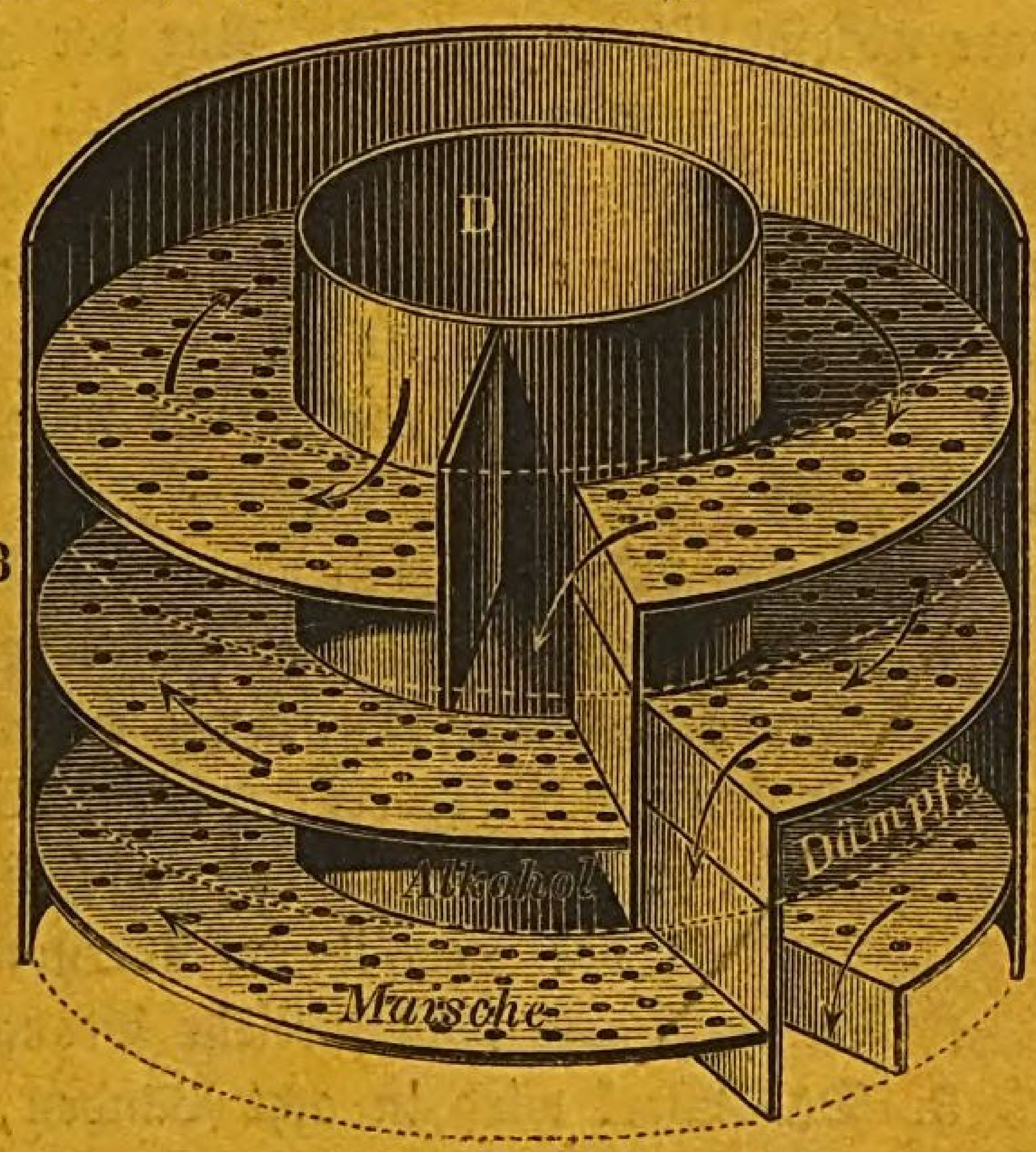
In Verbindung
mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

Dr. P. A. Bolley,
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt
von

Dr. K. Birnbaum,
Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

A 

B 

Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Ersten Bandes dritte Gruppe:

Die chemische Technologie der Brennstoffe.

Zweite Abtheilung:

Die Industrie der Steinkohlentheer-Destillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung.

Von Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1882.

Ankündigung.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniß geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden;
5. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichneter Kräfte gesichert.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch

der

chemischen Technologie.

In Verbindung

mit

mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet,

und herausgegeben

von

Dr. P. A. Bolley,

weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnicum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt

von

Dr. K. Birnbaum,

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnikum zu Karlsruhe.

Acht Bände,

die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Ersten Bandes dritte Gruppe:

Die chemische Technologie der Brennstoffe.

Zweite Abtheilung:

Die Industrie der Steinkohlentheer-Destillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1882.

Die Industrie

der

Steinkohlentheer-Destillation

und

Ammoniakwasser-Verarbeitung.

Von

Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum
zu Zürich.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1882.

Vorwort.

Meine im Jahre 1867 erschienene Schrift: „Die Destillation des Steinkohlentheers und die Verarbeitung der damit zusammenhängenden Nebenproducte“ ist in Folge der bedeutenden Fortschritte auf diesem Gebiete schon großentheils veraltet. Seitdem ist auch, was vorher fast ganz fehlte, eine nicht unbedeutende Anzahl von anderweitigen Veröffentlichungen darüber erschienen. Daher entschloß ich mich, nach vielmaligen Aufforderungen von Seiten hervorragender Praktiker und Theoretiker, den vorliegenden Gegenstand noch einmal zu bearbeiten, aber nicht in dem Rahmen einer neuen Auflage oder bloßen Umarbeitung des früheren Werkchens, sondern von vornherein aus einem Gusse nach ganz neuem Plane.

Das so entstandene Werk enthält von dem früheren nur wenige Seiten; im Uebrigen ist dasselbe ein völlig neues. Namentlich sind auch sämmtliche Abbildungen von Apparaten als veraltet durch neue, der jetzigen Praxis entnommene, ersetzt worden. Da es schon eine Reihe von Jahren her ist, seitdem ich selbst in der Theerdestillation praktisch thätig gewesen bin, so suchte ich mir einen Ueberblick über den jetzigen Stand dieser sowie der Ammoniakindustrie durch eine ausgedehnte Studienreise zu verschaffen, und basirt in der That der Hauptheil dieses Werkes, neben meinen eigenen Erfahrungen von früher her, auf persönlichen Beobachtungen in einer ganzen Reihe der größten deutschen, englischen und französischen Fabriken. Ferner empfing ich sehr ausführliche, durchaus zuverlässige Privatmittheilungen von den Herren Watson Smith in Manchester und C. M. Tidy in London, welche stets dabei als Quelle angeführt sind. Außerdem bin ich zu besonderem Danke verpflichtet den Herren Dr. Krämer (Berlin), Lucke (Mülheim a. Rh.), Trewby (Gas Light and Coke Company, London) und Dr. Weyl (Mannheim).

Daß die einschlägige Literatur in allen wesentlichen Stücken vollständig benutzt worden ist, versteht sich von selbst; doch konnte z. B. an eine erschöpfende Aufzählung aller Ammoniakdestillirapparate, die je vorgeschlagen worden sind, nicht gedacht werden; vielmehr wurde möglichst nur das nach meinen Ermittelungen noch jetzt in praktischem Gebrauche stehende berücksichtigt. Bei der Beschreibung der Bestandtheile des Theers und Ammoniakwassers (Cap. 2 und 11) konnte mein Zweck natürlich nicht der sein, eine wissenschaftlich erschöpfende Darstellung zu geben, sondern nur der, die wichtigsten, namentlich die dem Techniker interessanten Eigenschaften jener Körper zu erwähnen und durch Citate Material zu weiterem Studium zugänglich zu machen. Das ganz kurz vor dieser Schrift erschienene, mehr rein wissenschaftliche Werk von Gustav Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, aus welchem ich selbst für den praktischen Theil, namentlich für die Verwendung der einzelnen Theerbestandtheile, einige werthvolle Notizen hätte schöpfen können, konnte leider nicht mehr benutzt werden.

Wenn ich mir auch nicht schmeichle, absolute Vollständigkeit in der Behandlung meines Gegenstandes erreicht zu haben, so glaube ich doch hoffen zu dürfen, daß dieses Werk, ähnlich wie mein Handbuch der Soda-Industrie, nicht als eine bloße Schreibtisch-Compilation, sondern als ein ziemlich getreues und lebendiges Bild des gegenwärtigen Zustandes dieser Industrie erscheinen, und in vielen Fällen einen brauchbaren Rathgeber für die theoretisch oder praktisch daran Interessirten abgeben wird.

Zürich, März 1882.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.

Erstes Capitel.

Die Herkunft des Theers.

Der Proceß der trocknen Destillation, das heißt, der Erhitzung organischer Körper bei Luftabschluß bis zu ihrer Zersetzung, wird in der Industrie zu mehrfachen Zwecken vorgenommen. Das Hauptproduct, auf welches man hinarbeitet, kann entweder der feste Rückstand der Destillation sein, oder die sich entwickelnden permanenten Gase, oder aber das condensirbare Destillat. Das letztere theilt sich fast immer in zwei Schichten, indem das in der ursprünglichen Substanz vorhandene oder bei der trocknen Destillation aus ihr gebildete Wasser einen Theil des Destillates auflöst, während die in Wasser unlöslichen condensirten Produkte sich hiervon in Form eines mehr oder weniger dicken, meist dunkelgefärbten Oels abtrennen, das in bestimmten Fällen leichter, in anderen schwerer als das wässerige Destillat ist, und im Allgemeinen als Theer (goudron. tar) bezeichnet wird.

Die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien macht sich qualitativ weit mehr in den condensirten Producten geltend, als in dem festen Rückstande oder den permanenten Gasen. Der feste Rückstand ist chemisch im Wesentlichen stets Kohlenstoff, wenigstens nach der bisher noch gewöhnlichen Annahme. Die Verschiedenheit zwischen Holzkohle, Steinkohlenkokes, Knochenkohle u. s. f. würde hiernach hauptsächlich darauf beruhen, daß mit dem als Rest der organischen Substanz übrig gebliebenen Kohlenstoff je nach der Art des Materials verschiedene Arten und Gewichtsmengen von Mineralsubstanzen innig gemengt sind. Daneben spielt natürlich auch der Umstand eine Rolle, daß die trockne Destillation in der Technik bei sehr verschiedenen Temperaturen vollzogen, und dadurch auch die physikalische Natur der zurückbleibenden Kohle modificirt wird; vermuthlich ist dies mindestens ebenso wichtig, als die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien. Uebrigens ist es sehr möglich, daß die Molecüle des Kohlenstoffs in der Holzkohle, den Kokes u. s. w. nicht aus derselben Anzahl von Atomen bestehen. Endlich ist es sicher, daß in diesen Körpern neben dem freien Kohlenstoff auch noch Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff vorkommen, deren Isolirung oder selbst Erkennung bis jetzt noch nicht geglückt ist. Immerhin muß man sagen, daß der organische Theil aller kohligen Rückstände, soweit es die chemischen Hilfsmittel bis jetzt zu unterscheiden vermögen, keine großen Verschiedenheiten darbietet.

Aehnlich verhält es sich mit den permanenten und nicht im Condensationswasser aufgelöst bleibenden Gasen, welche bei der trocknen Destillation entstehen. Man findet von den wichtigeren stets vor: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff, die ersten Glieder der Methan- (Paraffin-) Reihe und der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen). Doch fehlt schon der Schwefelwasserstoff beim Holz, während er bei der Steinkohle und den thierischen Materialien regelmäßig auftritt. Die Gewinnung dieser permanenten Gase für Beleuchtungszwecke ist der Gegenstand einer zwar verhältnißmäßig noch sehr jungen, aber doch schon enorm umfangreichen und wichtigen Industrie, in welcher jetzt mehr als je alle übrigen Ausgangsmaterialien gegenüber den Steinkohlen (Gaskohlen) nur von verschwindend geringer Bedeutung sind.

Sehr groß sind schon die Verschiedenheiten in den wässerigen Destillaten je nach der Natur des Rohmateriales. Beim Holze, dessen Stickstoffgehalt sehr gering ist, sind diese Producte saurer Natur, indem in ihnen Essigsäure vorwiegt, neben welcher Methylalkohol (Holzgeist) und Aceton die größte Rolle spielen. Die fossilen Veränderungsproducte der Pflanzenwelt verhalten sich in dieser Beziehung dem Holze noch ähnlich, wenn sie aus jüngeren Formationen oder aus der Jetztzeit stammen, wie Torf und Braunkohle. Man giebt sogar öfters die saure Reaction des Destillates als Unterscheidungszeichen für die Braunkohle gegenüber der Steinkohle an. Sämmtlicher Methylalkohol und weitaus die meiste Essigsäure des Handels werden auf diesem Wege gewonnen. Die Steinkohlen ihrerseits, welche stets einen gewissen Gehalt an Stickstoff haben, liefern unter allen Umständen ein wässeriges Destillat, dessen Reaction durch Ammoniak und in minderem Grade durch flüchtige Alkaloide stark alkalisch ist. Weitaus der größte Theil alles Ammoniaks und seiner Salze, welche industriell erzeugt werden, stammt aus dieser Quelle, nämlich dem Ammoniakwasser der Gasfabriken, welches freilich nicht allein durch bloße Condensation vermittelst Abkühlung, sondern daneben auch noch durch direktes Auswaschen des Gases im Scrubber erhalten wird.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich in den öligen Destillaten, den Theeren. Im Allgemeinen können wir sagen, daß der Theer aus Torf, Braunkohlen und bituminösen Schiefern hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der „fetten" Serie, der Holztheer aus Phenolen und Derivaten derselben, der Steinkohlentheer aus „aromatischen" Kohlenwasserstoffen besteht. Neben diesen Hauptbestandtheilen kommt aber stets eine große Menge von anderen Körpern vor, und die Verhältnisse werden noch viel complicirter dadurch, daß die einzelnen Körper durch die Wirkung der Hitze theils in andere Körper derselben Serie, theils in Verbindungen aus ganz anderen Serien übergehen, und in Folge davon der Theer aus demselben Materiale sehr verschieden ausfällt, je nach der Temperatur, bei welcher die trockne Destillation stattgefunden hat, ja sogar nach der Gestalt des Destillationsgefäßes, welches den entwickelten Dämpfen mehr oder weniger lange Zeit zur Berührung der heißen Gefäßwände gestattet. Daher stellen die Theere äußerst complexe Gemenge dar, deren Entwirrung selbst im besten Falle (beim Steinkohlentheer) noch lange nicht vollständig, und in den übrigen Fällen noch viel weniger gelungen ist, in Folge der außerordentlich großen Schwierigkeiten, welche

mit diesem Studium verknüpft sind. Säuren (Phenole) und Alkaloide kann man wenigstens durch Gruppen-Reactionen herausnehmen; aber die große Masse der indifferenten Kohlenwasserstoffe läßt sich nur durch fractionirte Destillation, in wenigen Fällen durch Krystallisation von einander trennen, von welchen Operationen vor allem die erste oft, namentlich bei hohen Siedpunkten, zur Trennung der einzelnen Körper durchaus unzulänglich ist, um so mehr, als bei der Temperatur des Siedpunktes häufig schon Zersetzungen eintreten.

Der Braunkohlentheer, sowie auch der Theer aus Torf und aus bituminösen Schiefern (früher auch der aus dem Boghead-Mineral von Torbane-Hill in Schottland) wird um seiner selbst willen als Hauptproduct erzeugt, und bildet die Basis der westeuropäischen Mineralöl- und Paraffinindustrie, welche selbst gegenüber der übermächtigen Concurrenz des amerikanischen und russischen Petroleums, des Ozokerites und anderer in der Natur schon fertig gebildeter Producte ihre Lebensfähigkeit behauptet hat. Die übrigen Producte der trocknen Destillation solcher jüngeren Fossilien haben entweder sehr geringen oder gar keinen Werth, ausgenommen bei einigen sehr dichten, steinkohlenähnlichen Braunkohlen, welche z. B. gute Kokes und gutes Leuchtgas, dafür aber gerade keine Beleuchtungsöle liefern. Dagegen wird der Steinkohlentheer bis jetzt nirgends absichtlich als Hauptproduct dargestellt, welchem die übrigen Producte untergeordnet wären; er ist vielmehr ein zufälliges, aber der Natur der Sache nach unvermeidliches Nebenproduct der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, ganz genau wie die Ammoniakwasser. Es ist eben durchaus nothwendig, diese beiden Körper zu condensiren, um das Leuchtgas zu reinigen; aber während die bei dem Processe rückständig bleibenden Kokes stets ein Nebenproduct von erheblichem Werthe waren, welches auf den Gestehungspreis des Leuchtgases wesentlichen Einfluß übte, sah man viele Jahre lang den Theer und das Ammoniakwasser als sehr lästige Abfälle an, welche nicht nur nichts einbrachten, sondern deren Beseitigung sogar oft mit erheblichen Unannehmlichkeiten und Kosten verbunden war. Nachdem jedoch seit einem Vierteljahrhundert der Steinkohlentheer und das Ammoniakwasser die Ausgangspunkte einer Anzahl von chemischen Industrien der enormsten Bedeutung geworden sind, kann man die Betrachtung nicht abweisen, daß Umstände eintreten könnten, unter welchen jene beiden Producte das Hauptziel der trocknen Destillation der Kohlen wären, und das Leuchtgas nur als Nebenproduct erschiene. Ein Vorschlag zu einem hierauf bezüglichen Verfahren ist z. B. von Barrow [1]) in der That gemacht worden. Auch Thenius [2]) schlägt vor, die Kohle durch specielle Behandlung, am besten mit überhitztem Wasserdampf, für Theer zu destilliren. Historisch interessant ist es, daß das erste überhaupt in England ertheilte Patent, welches eine trockne Destillation von Kohlen beschlägt, dasjenige von John Joachim Becher und Henry Serle, datirt vom 19. August 1681, gar nicht von der Bereitung von Leuchtgas, sondern nur von derjenigen von „Pech und Theer aus Steinkohle“ handelt: „A new way of makeing pitch, and tarre out of pit coale, never before found out or used by any other.“

---

[1]) Engl. Patent von 1862, Wagner's Jahresb. 1862, 577. [2]) Deutsche Ind. Zeitg. 1865, 292. Wagner's Jahresb. 1865, 738.

Für Kohlenlösche ist ein zum continuirlichen Betriebe eingerichteter Entheerungsofen von E. Fischer [1]) bestimmt, bei dem auch der Theer Selbstzweck ist.

Einerseits eine WerthERhöhung der Producte aus Theer und Ammoniak, andererseits eine das Gas im Werth herabdrückende Concurrenz anderer Beleuchtungssysteme, etwa die des elektrischen Lichtes, würde jedenfalls befördernd auf die Darstellung jener Producte als Hauptzweck der trocknen Destillation von Steinkohlen einwirken. Nun läßt es sich freilich nicht leugnen, daß im jetzigen Augenblicke solche Umstände noch nicht eingetreten sind; denn nicht allein reichen der Steinkohlentheer und das Gaswasser noch immer für die Bedürfnisse der Technik hin, sondern es sind auch gegründete Aussichten vorhanden, daß man im Nothfalle beliebig große weitere Mengen der werthvollen Kohlenwasserstoffe des Gastheeres durch Ueberhitzung der Dämpfe von Petroleum- und Braunkohlentheerrückständen erhalten kann; es sind schon sehr erfolgreiche Versuche gemacht worden, Theer und Ammoniakwasser bei der Verkokung der eigentlichen Kokes-Kohlen, wo sie fast immer noch verloren gehen, zu sammeln und nutzbar zu machen; auch die Gewinnung des Ammoniaks mit Hilfe des Stickstoffs der Luft wird wohl früher oder später gelingen. Während also einerseits keine Aussicht auf wesentliche weitere Vertheuerung des Steinkohlentheers und Ammoniakwassers vorhanden zu sein scheint, ist auf der anderen Seite bis zur Stunde die elektrische Beleuchtung noch nirgends als ernstlicher Concurrent der Gasbeleuchtung, wenigstens in ökonomischer Beziehung, aufgetreten. Trotz alledem scheint in den intelligenteren Kreisen der Leuchtgasfabrikanten die Ueberzeugung immer weiter vorzudringen, daß man nicht, wie dies noch immer wohl fast überall geschieht, aus den Kohlen die Maximalleistung an Gas herauspressen und daneben den Theer kommen lassen solle, wie er eben wolle, daß man vielmehr die Retortenarbeit rationeller Weise so leiten sollte, um einen an werthvollen Bestandtheilen möglichst reichen Theer zu erzeugen, selbst wenn dabei weniger Cubikfuß von Gas erhalten werden (vergl. weiter unten). Man darf hoffen, daß dieses Problem am ehesten in den enormen Gasfabriken von London und Paris gelöst werden wird, weil diese zugleich fast die größten aller bestehenden Theerverarbeiter sind und mithin ein Interesse an beiden Seiten dieser Frage haben.

Geschichtliches über die Verwendung des Steinkohlentheers und seiner Producte.

Abgesehen von den oben (S. 3) angeführten und anderen ganz isolirten Vorschlägen zur Darstellung und Verwerthung von Steinkohlentheer scheint man über ein Menschenalter, nachdem die Gasbeleuchtung zuerst erfolgreich eingeführt worden war, den dabei doch von Anfang an auftretenden Theer so gut wie gar nicht beachtet, oder wenigstens nicht als eine Quelle von Gewinn betrachtet zu haben. Aller

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Zeitg. 39, 373.

Wahrscheinlichkeit nach wurde der Theer damals so gut es gehen wollte verbrannt, was nicht einmal ganz so einfach ist, wie es auf den ersten Blick aussieht; wir werden später Einrichtungen zu diesem Zwecke kennen lernen, wie sie unter Umständen noch heute für Theer selbst oder für schwere Theeröle gebraucht werden. Vermuthlich hat man auch von Anfang an den Gastheer zu billigen Anstrichen auf Holzwerk und Metallen angewendet, wozu er sich freilich im rohen Zustande nicht besonders gut eignet (s. später). Diese und etwaige andere gelegentliche Verwendungen konnten nur einen kleinen Theil des schon damals erzeugten Theeres consumiren, und der größere Theil desselben blieb den Gasanstalten eine schwere Last, für deren Beseitigung sie damals an manchen Orten namhafte Vergütigungen zahlen mußten.

Die ersten Angaben über die Natur der durch die trockne Destillation der Kohlen gewonnenen Producte verdankt man Clayton[1]) (1737 bis 1738). Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts lenkte Lebon wiederum Aufmerksamkeit darauf und hob namentlich die Verwendbarkeit dieser Producte für Conservirung des Holzes hervor.

Vielleicht die älteste erheblichere Verwendung des Steinkohlentheeres, wenigstens in Deutschland, war diejenige zu Dachpappe, wozu er schon seiner flüchtigeren Bestandtheile beraubt sein muß. Statt diese zu gewinnen, wurden sie in der ersten Zeit fast überall und theilweise noch viel später durch Abdampfen des Theeres in offenen Gefäßen entfernt, noch dazu mit großer Feuersgefahr; nur Brönner in Frankfurt am Main gewann schon seit 1846 das leichteste Theeröl und stellte daraus das nach ihm benannte Fleckenwasser dar, welches größtentheils aus Benzol besteht. Derselbe gewann auch schon wasserhelles „Kreosot“ und verkaufte das Schweröl zum Imprägniren von Schwellen an Eisenbahnen. Er hatte bei dem völligen Fehlen von Vorgängern und Literatur mit den größten Schwierigkeiten zu kämpfen; sämmtliche andere Producte mußten auf Ruß verbrannt werden [2]).

In England, wo von jeher die Gasbeleuchtung in ganz anders großartigem Maßstabe als auf dem Continente von Europa betrieben wurde (sind doch die Landstraßen in der Umgegend größerer Städte dort meilenweit mit Gas beleuchtet), und wo die Verwendung der Dachpappe sich nie größeren Eingang verschafft hat, wurde dem Steinkohlentheer die erste erheblichere Verwendung durch die Erfindung von Bethell eröffnet, welcher im Jahre 1838 ein Patent auf die Conservirung von Bauholz, namentlich von Eisenbahnschwellen, durch Imprägnirung mit dem schweren, durch Destillation des Gastheers zu gewinnenden Oele nahm. Hiermit nahm die Destillation des Steinkohlentheers als industrielle Operation überhaupt ihren Anfang und führte sich zu demselben Zwecke auch in Deutschland an mehreren Orten (zuerst 1846 in der Brönner'schen Fabrik), allerdings in bescheidenem Maßstabe ein. Das flüchtigere, leichte Oel ließ man auch in England hierbei wohl zuweilen geradezu in die Luft gehen; gewöhnlich wurde es jedoch condensirt und zum Brennen in offenen Lampen (vergl. Cap. 10 am Schluß), in kleineren Mengen zum Auflösen von Kautschuk gebraucht.

---

[1]) Wurtz, Dictionnaire de Chimie I, 1631. [2]) Freundl. Mittheil. von Herrn J. Brönner.

Größere Beachtung fanden die leichten Theeröle erst, nachdem A. W. Hofmann darin die Gegenwart von Benzol nachgewiesen hatte (1845) [1]), und besonders als Mansfield, dessen Untersuchungen später genauer berührt werden sollen, 1847 in seiner Patentbeschreibung die Zusammensetzung dieser Oele zum ersten Male genauer kennen lehrte, die Darstellung des Benzols in reinem Zustande und in großem Maßstabe angab und Vorschläge zur Verwendung der leichtest siedenden Oele als gutem Beleuchtungsmittel machte. Der fabrikmäßigen Darstellung des Benzols folgte sehr bald diejenige des Mirbanöles (Essence de Mirbane) oder künstlichen Bittermandelöls (des Nitrobenzols). Alles dies gewährte nur einen trägen, völlig ungenügenden Abzug für die große Menge der Producte, welche man bei der sich rapid steigernden Erzeugung des Theeres gewinnen konnte, und dieser erlangte, abgesehen von einigen local sehr begrenzten Fällen, kaum einen größeren Handelswerth. Einen plötzlichen Aufschwung aber erhielt die Theerdestillation seit 1856 durch die Entdeckung der Anilinfarben, deren Ausgangsmaterial, das Benzol (im technischen Sinne verstanden), ausschließlich aus dem Steinkohlentheer erhalten wird. Der Theer wurde sofort an den Centralpunkten der Industrie, wo ja auch am meisten Gas producirt wird, aus einem lästigen Abfallsproducte ein viel begehrter und gut bezahlter Handelsartikel. Obwohl das Benzol nur etwa ein Procent des Theeres ausmacht, brachte es doch anfangs so viel ein, daß man die anderen Producte der Theerdestillation billig verkaufen und neue Abzugsquellen für dieselben ausfindig machen konnte. Zwar trat, wie gewöhnlich, in Folge von übermäßiger Concurrenz eine Zeit ein, wo der Preis des Benzols sehr tief sank, wo zugleich das Kreosotöl und Pech äußerst schwer verkäuflich waren und der Betrieb dieser Industrie kaum rentabel schien. Aber dies war nur vorübergehend; eine bessere Ausnutzung der Nebenproducte gestattete schon damals einen vortheilhaften Betrieb, und durchaus gesichert ist dieser, bei vernünftigen Theerpreisen, seitdem in Folge von Gräbe und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins dessen Muttersubstanz, das Anthracen, einen im Verhältniß zu den anderen Theerbestandtheilen enorm hohen Werth erreicht hat.

Im Laufe der Zeit hat sich nun folgendes eigenthümliche Verhältniß entwickelt. In England selbst, dem Lande, wo nicht nur weitaus der meiste Gastheer erzeugt wird, sondern wo auch das Benzol selbst von Faraday, dessen industrielle Erzeugung von Mansfield, die erste Anilinfarbe von Perkin entdeckt wurde, und wo der Bezug der übrigen Chemikalien, der Absatz der Farben u. s. f. günstiger als irgendwo anders sind, hat sich trotzdem die Farbenfabrikation nur auf eine mäßige Stufe gehoben. Aehnlich ist das Verhältniß in Frankreich. In Deutschland dagegen, und im Verhältniß zu ihrer Einwohnerzahl noch mehr in der Schweiz, hat die Fabrikation der Theerfarben einen ganz enormen Aufschwung genommen, so daß die eigene Theerproduktion nicht entfernt für den Bedarf an Benzol und Anthracen sorgen kann, vielmehr der größere Theil dieser Producte aus Frankreich und England (das Benzol zum Theil schon in Form von Anilin) eingeführt werden muß. Nun hat aber die Verwendung der übrigen, viel massenhafteren Theerproducte, namentlich des Schweröls und des Pechs, durchaus nicht

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55, 200.

gleichen Schritt mit derjenigen der Leichtöle und des Anthracens gehalten, vielmehr mußten die ersteren verhältnißmäßig geringwerthigen Producte oft übermäßig weiten Landtransport erleiden, um einen Markt zu finden. Ferner ist auch in Deutschland die Gaserzeugung nur theilweise an einigen großen Industriecentren concentrirt; es sind vielmehr über das ganze Land hin eine Menge kleiner Gasanstalten zerstreut, welche zuweilen gar nicht einmal an einer Eisenbahn, und nur ganz ausnahmsweise an einem schiffbaren Flusse oder Canale liegen, so daß das Sammeln des Theeres aus ihnen in einer größeren Destillationsanlage zu kostspielig wird. Daher kommt es in demselben Deutschland und der Schweiz, wo die Theerfarben-Industrie ihre größten Triumphe gefeiert hat, noch öfters vor, daß die Gasfabriken ihren Theer unter den Retorten verbrennen müssen.

Die Menge des jährlich erzeugten Steinkohlentheers schätzt Wurtz (Matières colorantes artificielles, 1876, p. 13) für England auf 120000 bis 130000 t; Belgien 10000 t, Frankreich 30000 bis 35000 t. Die Compagnie parisienne de l'éclairage au gaz destillirt nach ihm etwa 25000 t, M. Dehaynin 14000 t jährlich. Eine mir freundlichst mitgetheilte Schätzung von Herrn Dr. Weyl in Mannheim vom Jahre 1880 geht bedeutend höher, nämlich für ganz Europa 350000 t, wovon die größere Hälfte auf England fällt; dort destillirt eine einzige Firma, Burt, Boulton and Haywood zu Silvertown, 75000 t jährlich. Nach Mills [1]) wurden 1874 in England (incl. Schottland und Irland) etwa 10 Mill. t Kohlen zur Gasfabrikation verbraucht, was einer Production von mindestens 450000 t Theer entsprechen würde. Auf Frankreich kommen etwa 50000 t, auf Belgien 15000 t, auf Holland 7500 t. Nach einer Schätzung in „Chemische Industrie" 1880 S. 324 destillirt man in ganz Deutschland 37500 t und erzeugt daraus 175 t Anthracen, 375 t Anilinbenzol und 280 t Naphta. In Berlin allein werden jährlich aus 300000 t Kohlen 15000 t Theer gewonnen.

Darstellung des Steinkohlentheers.

Fast aller Steinkohlentheer fällt als Nebenproduct bei der Leuchtgas-Fabrikation ab, und er wird daher auch oft der Kürze wegen als Gastheer bezeichnet. Eine nähere Beschreibung der gewöhnlichen Einrichtungen einer Gasfabrik zur Condensation des Theers, welche ja einen integrirenden Theil jeder solchen Anstalt bilden, gehört natürlich nicht hierher; es sei daher nur darauf hingewiesen, daß die Bestandtheile des Theeres aus den Gasretorten in Gasform, vielleicht zugleich mit etwas höchst fein zertheiltem freien Kohlenstoff in fester Form, entweichen, und in der Hydraulik, sowie den Condensatoren, Scrubbern u. s. w. in flüssiger Form, stets zugleich mit Ammoniakwasser, niedergeschlagen werden. Wohl muß aber hier näher erwähnt werden, daß die Quantität und noch weit mehr die Qualität des Theeres ganz ungemein durch die Temperatur, bei der die Zersetzung der Kohlen erfolgt, beeinflußt wird. Wenn die Temperatur eine relativ niedrige ist, so entstehen von den Kohlenwasserstoffen vorwiegend diejenigen der Paraffin- (Me-

---

1) Destructive Destillation S. 26.

than-) Reihe von der allgemeinen Formel $C_x H_{2x+2}$; die niederen Glieder derselben sind flüssig und geben nach ihrer Trennung und Reinigung Beleuchtungsöle und Schmieröle; die höheren sind fest und geben Paraffin. Sehr ähnlich sind diesen Körpern noch diejenigen aus der Aethylenreihe von der allgemeinen Formel $C_x H_{2x}$, welche in manchen Fällen die Paraffine theilweise oder ganz ersetzen. Daneben kommen allerdings stets auch sauerstoffhaltige Benzolderivate (Phenole) vor, aber ganz vorwiegend complicirtere, in welchen noch fette Gruppen (Methyl) theils im Benzolkern, theils den Hydroxyl-Wasserstoff ersetzend, auftreten, wie Kresol, $C_6 H_4 (CH_3)(OH)$, Guajacol, $C_6 H_4 (OH)(OCH_3)$, Kreosol, $C_6 H_3 (CH_3)(OH)(OCH_3)$, u. a. m. Die flüssigen Producte wiegen hier überhaupt vor, und unter den wässerigen Producten zeigt sich namentlich die Essigsäure, also auch wieder ein Fettkörper. Permanente Gase werden natürlich stets entwickelt, aber in relativ geringer Menge.

Wenn dagegen die Temperatur bei der Zersetzung der Kohlen sehr hoch war, so treten ganz andere Moleculargruppirungen ein. Die Körper der Paraffinreihe verschwinden fast ganz, indem auf der einen Seite weit kohlenstoffreichere, auf der anderen Seite weit wasserstoffreichere Körper aus ihnen entstehen. Die letzteren treten sämmtlich als permanente Gase auf; Methan oder Grubengas, CH_4, und freier Wasserstoff kommen daher in dem so erzeugten Gase als Hauptbestandtheile vor, und vermehren dessen Quantität höchst wesentlich. Der dadurch disponibel werdende Kohlenstoff wird zum Theil in freiem Zustande schon in den Retorten selbst abgelagert und tritt dann in sehr compacter, graphitähnlicher Form auf; ein anderer Theil des freien Kohlenstoffs findet sich im Zustande höchst feiner Vertheilung im Theer vor und bildet einen Bestandtheil des Peches oder der Kokes, welche bei der Theerdestillation zurückbleiben. Ein weiterer Theil des disponiblen Kohlenstoffs aber wird zur Bildung kohlenstoffreicherer, der sogenannten aromatischen Verbindungen verwendet, welche sich sämmtlich von dem Benzol, $C_6 H_6$, herleiten; dabei treten auch stets durch die Wirkung der Hitze weitere „Molecular-Condensationen", gewöhnlich unter Wasserstoffaustritt, ein, wodurch Verbindungen von höherem Moleculargewicht, namentlich Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen u. s. w. entstehen. Der nie fehlende Sauerstoff muß auch hier zur Bildung von Phenolen führen; aber es kommt hier mehr das eigentliche Phenol oder die Carbolsäure, $C_6 H_5 (OH)$, vor, während das Kresol und die anderen Homologe mehr zurücktreten und die Bioxybenzole, sowie ihre methylirten Derivate, ganz verschwinden.

Das Gesagte wird gut illustrirt durch eine Angabe (aus Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. VI, 1162), wonach Zwickauer Glanzkohle ganz verschiedene Producte ergab, je nachdem sie in eine Retorte gebracht und darin langsam zur Rothgluth erhitzt (a) oder aus einer glühenden Retorte rasch destillirt wurde (b).

	a	b
Kokes	60	50
Wasser	10,7	7,7
Theer	12	10
Gas und Verlust . . .	17,1	32,1

Der Theer von (a) bestand aus Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin und Kreosot, der von (b) aus Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen (jedenfalls neben schweren, dem Solaröl und Schmieröl entsprechenden Oelen) und viel Kreosot.

Auch rührt daher der Unterschied zwischen dem Theere der Holzgasfabriken und dem der Holzessigfabriken und der Kohlenmeiler. Der erstere, bei sehr hoher Temperatur erzeugt, ist schwarz, dünnflüssig, von einem dem Steinkohlentheer ähnlichen Geruche, und enthält viel eigentliches Phenol, daneben auch Benzol, Toluol, Naphtalin ꝛc. Der bei niedrigerer Temperatur gewonnene, namentlich der eigentliche Schweeltheer aus Meilern, enthält dagegen an Stelle des Phenols vorwiegend Kreosol und Guajacol, an Stelle des Naphtalins Paraffin; er zeigt eine hellere, braune Farbe und einen viel milderen Geruch.

Als weiteren Unterschied zwischen der Destillation bei hoher und niedriger Temperatur giebt man an, daß die stickstoffhaltigen Bestandtheile im ersteren Falle mehr Anilin und Amine der Fettreihe (Aethylamin, Propylamin, Amylamin), im zweiten Falle mehr Basen der Pyridinreihe, daneben Picolin, Lutidin, Viridin u. s. w. bilden. Genauere Untersuchungen hierüber scheinen noch zu fehlen.

Selbstredend hat man es nicht in der Hand, mit jedem hier einschlägigen Rohmateriale nur durch Veränderung der Destillationstemperatur die oben erwähnten Producte nach Belieben so oder so herzustellen. So ist es z. B. zweifelhaft, ob man aus jüngeren Fossilien, also Torf, eigentlichen Braunkohlen, verschiedenen bituminösen Schiefern u. s. w., überhaupt durch directe Destillation wirkliches Benzol erhalten kann, und keinesfalls kann davon die Rede sein, solches, sowie überhaupt Körper der aromatischen Reihe, mit Vortheil fabrikmäßig aus jenen Materialien darzustellen, ebensowenig wie es auf der anderen Seite gelingt, aus Steinkohlen bei niederer Temperatur mit Vortheil Photogen u. dergl. zu erzeugen [1]); denn Fälle wie der oben erwähnte der Zwickauer Kohle sind nicht maßgebend für die Fabrikpraxis, welche constatirt hat, daß selbst von der Braunkohle nur gewisse, helle, erdige Sorten, die eigentlichen „Schweelkohlen", sich zur Fabrikation von Beleuchtungsölen eignen. Aber wir werden uns überzeugen, daß es wenigstens in unserer Macht liegt, durch nachträgliche Ueberhitzung der fetten (paraffinartigen) Producte aus Braunkohlen und Petroleum dieselben großentheils in Gase und aromatische Körper zu spalten.

Unsere nächste Aufgabe hat es nur mit der Behandlung der Steinkohle zu thun. Wir müssen hier festhalten, daß bei niedriger Temperatur weniger permanente Gase und mehr methylirte Derivate (Toluol, Xylol, höhere Phenole), bei höherer Temperatur mehr Gase, daneben mehr wirkliches Benzol, Naphtalin, Anthracen und weit mehr freier Kohlenstoff entstehen. Bei sehr hoher Temperatur wird die Tendenz zur völligen Dissociation immer größer und die Producte nähern sich immer mehr dem freien Kohlenstoff einerseits, dem freien Wasserstoff andererseits, ohne daß natürlich dieser Proceß bei den uns erreichbaren Temperaturen

---

[1]) Prof. Dittmar (Glasgow) theilt mir mit, daß vor 20 Jahren in der That in Manchester eine Fabrik bestand, welche durch Destillation von Kohlen bei niederer Temperatur Oele von der Formel $C_n H_{2n+2}$ darstellte. Aber dies war jedenfalls Cannelkohle, welche in jener Beziehung die Mitte zwischen eigentlichen Steinkohlen und jüngeren Fossilien hält.

je bis zu diesem Ende selbst kommen könnte. Die Leiter der Gasfabriken sehen fast immer in erster Linie darauf, aus den Kohlen möglichst viel Gas herauszubekommen, und destilliren daher bei möglichst hoher Temperatur. Bis zu einem gewissen Grade ist dies auch vollkommen rationell und durch die Natur des jetzt allgemein angeordneten Retortenmateriales, der Chamotte, geradezu bedingt. Dieser Punkt scheint dann erreicht zu sein, wenn die Spaltung der fetten Körper möglichst weit gegangen ist, ohne daß doch schon eine erhebliche Ausscheidung von festem Kohlenstoff stattgefunden hätte. Ueber diesen Punkt hinaus wird man freilich noch mehr Gas bekommen; aber die Leuchtkraft desselben wird dann geringer werden; der Theer wird anfangs wohl etwas reicher an Anthracen, zugleich aber und noch mehr an dem wenig werthvollen Naphtalin und dem fast werthlosen Phenanthren, Pyren, Chrysen, Diphenyl u. s. w., und wird im Allgemeinen weniger werthvoll; endlich aber nimmt die Ausscheidung von freiem Kohlenstoff als Retortengraphit und im Theer sehr stark zu. In England arbeitet man gewöhnlich bei einer Temperatur von 1100°. Man müßte eigentlich feststellen, und zwar vermuthlich für jede Classe von Gaskohlen im Besonderen, bei welcher Temperatur man das Maximum an Leuchtkraft, wenn auch vielleicht in einem geringeren Volum Gas concentrirt, und bei welcher man den Maximalgehalt an werthvollen Bestandtheilen: Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen im Theer bekommt. Vermuthlich werden beide Maxima nicht zusammenfallen, und es wird dann eine Sache der geschäftlichen Calculation sein, ob es dienlicher ist, mehr auf das eine oder das andere hinzuarbeiten. Daß die Marktpreise der Theerproducte hierbei von wesentlichem Einflusse sind, liegt auf der Hand; ebenso, daß jede Preisverringerung des Gases das Zünglein der Wagschale nach der Seite des Theeres zu neigend machen wird.

Ueber den Einfluß, welchen die Form der Gasretorten und Ableitungsröhren auf die Qualität des Theeres hat, liegen Angaben von Hayes[1]) vor. Wenn man die Form der Gasretorten so abändert, daß die flüchtigen Producte aus ihrer heißesten Stelle durch ein enges Rohr abgehen müssen, so bekomme man nur wenig schweres Oel und viel mehr leichte Oele; der Koke werde viel compacter und härter. Schon geringe Modificationen in der Weite der Röhre haben Einfluß auf die Natur der Producte.

Daß die Verschiedenheit in den Kohlensorten das Ausbringen an werthvollen Bestandtheilen aus dem Theer beeinflußt, versteht sich von selbst. Namentlich ist es für die Qualität des Theeres äußerst schädlich, wenn die Gasanstalten der Gaskohle zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases noch Bogheadschiefer oder ähnliche Körper zusetzen. In diesem Falle ist es eben nicht möglich, selbst bei der höchsten hier anwendbaren Temperatur Beimischung von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zum Theer in größerer Menge zu vermeiden. Dem Benzol und Toluol werden die einfacheren, ligroinartigen Körper, dem Anthracen die Paraffine beigemengt sein, und da nun die einzigen hier anwendbaren Trennungsmethoden, nämlich fractionirte Destillation und Krystallisation, im Stiche lassen, so entstehen große Uebelstände, was dahin führt, daß viele Theer-

---

[1]) Silliman's Amer. Journ., March 1859.

destillationen einen Theer gar nicht mehr ankaufen wollen, wenn der Gaskohle mehr als 5 Proc. Boghead beigemischt war.

Neben Paraffinen giebt Boghead-Theer vorwiegend Toluol und Naphtalin, aber sehr wenig Benzol und Anthracen.

Uebrigens ist das eigentliche Boghead-Mineral (von Torbane-Hill) schon so gut wie ganz erschöpft und kommt wohl nur wenig mehr im Handel vor; dagegen finden sich in diesem unter demselben Namen andere bituminöse Schiefer von weit geringerem Werthe. Der hieraus gewonnene „shale-spirit" enthält nach Watson Smith[1]) nicht unerhebliche Mengen von Benzol und Toluol neben den Paraffinen.

Durch gütige Vermittelung von Herrn Prof. Dittmar ist mir folgende Auskunft über den Theer aus Cannelkohlen, Boghead u. s. w. zugekommen, herstammend von Dr. Ronalds, einem bedeutenden Theerdestillateur in Schottland.

In Edinburgh und Leith, sowie an den meisten anderen Orten in Schottland wurde alles Gas ausschließlich aus schottischen Cannelkohlen gemacht, bis zu der Kohlentheuerung in den Jahren 1871 bis 1873, wo viele Gesellschaften anfingen, gewöhnliche „Splintkohle" anzuwenden, und einige selbst versuchten, bituminöse Schiefer und Kohle zu mischen. Solche Schiefer („shale") geben wenig oder gar keinen Theer und die Naphta (d. i. das mit Wasserdämpfen erhaltene Destillat), wenn solche überhaupt vorhanden ist, ähnelt derjenigen von Boghead, d. h. sie enthält wesentlich Methankörper (Paraffine). Der aus den verschiedenen Arten von Cannelkohle (Lismahago, Marquis of Lothian, Arnichan, Benhar, Walleford u. s. w.) erhaltene Theer ist jetzt von ganz anderer Beschaffenheit als vor zwanzig Jahren, wo die Gasfabriken bei niedrigerer Temperatur arbeiteten. Man erhielt damals durch Destillation mit Dampf aus dem Theer bis zu 8 Proc. Naphta, enthaltend Benzol und dessen Homologe. Dieses Quantum nahm allmälig in dem Maße ab, als die Gasfabriken bei höherer Temperatur arbeiteten, und war vor etwa vier Jahren auf ungefähr 3 Proc. gesunken. Die Naphta von schottischem Theer war stets reich an Toluol und enthielt weniger Benzol als die von bituminöser Steinkohle. Dieser Theer enthält wenig Naphtalin und so wenig Anthracen, daß es gar nicht lohnt, auf dieses zu arbeiten. Zugleich kommt darin eine erhebliche Menge von Paraffinen vor, meist von niedrigem Schmelzpunkt und unbekannten Eigenschaften. Naphtalin und Paraffin scheinen zusammen vorzukommen; wo man viel von dem einen findet, ist das andere fast stets ebenfalls vertreten. (Dieser Ausspruch eines ebenso wissenschaftlich gebildeten als durch zwanzigjährige Erfahrung mit der Praxis vertrauten Mannes widerspricht einer landläufigen, aber darnach wohl irrigen Meinung.)

Aus Cannelkohle kann man also nicht nur viel, sondern auch ganz brauchbaren Theer gewinnen; aber wenn Schiefer (shale) oder Boghead oder ähnliche Halbkohlen mit Cannel oder bituminöser Kohle gemengt werden, ist das leichte Oel eine Mischung von Benzolkörpern und von Methanderivaten, welche sehr schwer zu trennen sind; die Benzole daraus haben daher einen verhältnißmäßig sehr geringen

---

1) Priv.-Mitth.

Handelswerth. Das Bogheadmineral, welches übrigens nahezu erschöpft ist, wird in Schottland, wo man eben gute Gaskohlen hat, schon längst nicht mehr zur Gasbereitung verwendet, wird dagegen auf dem Continent zur Anreicherung des Gases von armen Kohlen gebraucht. — Die Cannelkohle von Wigan giebt einen Theer, aus dem man Benzole, Naphtalin und Anthracen gewinnt (dies erhellt auch aus den später zu findenden Angaben von Watson Smith).

Die Gesammtausbeute an Theer aus den Steinkohlen kann man durchschnittlich auf 5 Proc. von deren Gewicht anschlagen. Nach Wurtz [1]) giebt die Kohle von St. Etienne nur 4 Proc. eines armen Theeres, die von Anzin und Mons dagegen 6,73 Proc., und „preußische" Kohlen bis 7 Proc. reichen Theer. Von den deutschen Kohlensorten geben die oberschlesischen den besten, die westphälischen den geringwerthigsten Theer.

Folgende Tabelle [2]) wird die Ausbeute an Theer, zugleich mit derjenigen an anderen Producten, aus verschiedenen Kohlensorten klar machen.

1 Ton (1016 kg) à 2240 Pfund engl. ergiebt	Gas		Kokes	Theer	Ammoniakwasser	Verlust
	Kubikf. (= 0,028 cbm)	Pfund (= 0,4535 kg)	Pfund	Pfund	Pfund	
Boghead Cannel . . .	13 334	—	715	733,3	—	—
Newcastle	9 833	—	1426	98,3	60	—
Wigan Cannel . . .	10 850	—	1332	218,3	161,6	—
Lochgelly	8 331	—	1245	225	340	—
$^{7}/_{8}$ desgl. + $^{1}/_{8}$ Boghead	9 055	—	1200	400	170	—
$^{9}/_{10}$ " + $^{1}/_{10}$ "	9 050	—	1205	335	290	—
$^{11}/_{12}$ " + $^{1}/_{12}$ "	9 750	—	1240	227	270	—
Pelton Main (Durham)	9 500	—	1540	112,5	112,5	—
$^{3}/_{4}$ desgl. + $^{1}/_{4}$ Boghead	12 800	—	1366	206,6	116,6	—
Lismahago Cannel I.	11 681	461	1091	594	4,5	87,5
desgl. II.	9 878	483,5	1064	603	4,5	85
Ramsay's Newcastle Cannel	9 016	410	1435	295	6,7	93,3
Derbyshire deep seam	9 400	300	1335	219	179	207
Wemyß Cannel I. .	10 976	551	1124,5	224	—	340
desgl. II. .	10 192	528	1188	197	—	327
Wigan Cannel . . .	9 408	338	1326	250	—	326

[1]) Dictionn. de Chimie I, 1631. [2]) Nach Muspratt-Stohmann's Chemie 3. Aufl. IV, 624.

Im Durchschnitt soll man nach derselben Quelle (S. 623) erhalten

	Theer	Ammoniakwasser
Ueberhaupt	4 bis 6 Proc.	6 bis 10 Proc.
Aus englischen Kohlen ...	4 „ 5 „	6 Proc. von 1 bis 8° Bé.
Aus schlesischen Kohlen ..	5 „ 6 „	9 „

Theer als Nebenproduct der Kokesbereitung.

Möglicher Weise eröffnet sich in Zukunft eine bedeutende weitere Zufuhr von Theer in demjenigen, welcher als Nebenproduct von der Kokesbereitung abfällt, da, wo diese das Wesentliche ist. Fast überall wird der bei dieser Operation in den eigentlichen Kokesöfen entstehende Theer nicht aufgefangen, sondern zusammen mit den Gichtgasen verbrannt, sei es als nutzlose Gichtflamme, sei es in rationellerer Weise zur Heizung der Oefen selbst verwendet. Nach der gewöhnlichen Meinung schadet es der Qualität des Kokes, wenn man den Theer und das Ammoniakwasser zu condensiren sucht. Von einigen Seiten ist jedoch stets behauptet worden, daß dies bei zweckmäßiger Arbeit nicht der Fall sei, und daß man recht wohl neben Kokes von bester, für alle metallurgischen Zwecke geeigneter Beschaffenheit auch Theer, Ammoniakwasser und selbst Leuchtgas erhalten könne. Schon 1768 gewann ein Chemiker Stauf zu Fischbach bei Saarbrücken Theer neben Kokes in Muffelöfen [1]). Einer der ältesten Apparate der Art (1856) ist der von Knab [2]), welcher freilich bedeutend modificirt werden mußte, um brauchbar zu werden. Nach Beschreibungen aus dem Jahre 1862 [3]) arbeitete ein so modificirtes System mit großem Erfolg zu St. Etienne. Die aus den geschlossenen Kokesöfen entweichenden Gase und sonstigen flüchtigen Producte wurden in einen durch Luft gekühlten Abführungscanal (eine „Hydraulik") geleitet, wo Theer und Ammoniakwasser sich condensirten, während die Gase durch Exhaustoren beständig abgesaugt und zur Heizung der Kokesöfen von außen verwendet wurden, zu welchem Zwecke sie in einen ringförmigen Brenner, mit Luftzuführung im Inneren desselben, ausströmten. Um die condensirbaren Produkte vollständiger zu sammeln, wurde das Gas vorher erst durch Kokes-Scrubber mit directer Wasserspülung, alsdann noch durch ein System von 500 senkrechten Bleiröhren von 1 cm Weite mit äußerer Wasserkühlung geleitet. Man sollte dabei erhalten:

---

[1]) Nach de Gensanne, citirt von Gurlt, Steinkohlenbriquettes Seite 22. [2]) Dingl. Journ. **154**, 97. [3]) Gaultier de Claubry, Bulletin de la société d'encouragement 1862, p. 581. Berg- und Hüttenmänn. Zeitg. 1863, S. 282. Polyt. Centralbl. 1863, S. 317. Wagner's Jahresb. 1863, S. 753.

Groben Kokes	70,00 Proc.
Kleineren Kokes	1,50 „
Abfallkokes	2,50 „
Graphit	0,50 „
Theer	4,00 „
Ammoniakwasser	9,00 „
Gas	10,58 „
Verlust	1,92 „
	100,00 Proc.

Weitere Modificationen des Knab'schen Verfahrens sind zu Bessèges ausgeführt worden, worüber Angus Smith [1]) ausführlich berichtet. Hiernach gewinne man dort per Ofen im Jahre

	1874 t	1875 t
Kokes	390,000	405,880
Theer	10,621	9,336
Schwefelsaures Ammoniak . .	2,134	1,594

Das Ausbringen 'an Kokes betrage 73 bis 74 Proc. der Kohlen. Die Temperatur im Ofen ist beim Beschicken 443° bis 495°, nach 72 Stunden 760° bis 800°, in den Zügen bis 905°.

Der von A. Smith mitgetheilte Bericht ist übrigens augenscheinlich zu günstig gefärbt. Zuverlässiger sind jedenfalls die Angaben auf nebenstehender Tabelle, welche ich von Hrn. A. Hüssener in Essen über den Betrieb der Werke zu Bessèges und Terrenoire im Jahre 1879 erhalten habe.

Der Nettogewinn, abzüglich aller Kosten und ohne Kokes, war pro Ofen in Bessèges 1114,46 Frcs., in Terrenoire für 9 Monate 954,40 Frcs. (= 1272,50 für ein Jahr). Von den $68^1/_2$ bis 70 Proc. Kokes sind höchstens 60 Proc. guter, fester Hohofenkokes, der Rest nur halbgar und porös.

Ein anderes System ist das von Pauwells und Dubochet, welches nach Oechelhäuser [2]) 1860 in einigen der Pariser Gasanstalten in Betrieb war und noch jetzt zu sein scheint [3]). Hier wird das Gas nicht zur Heizung der Kokesöfen, sondern als Leuchtgas benutzt; zwar ist, bei einem Mehraufwande von 10 Proc. an Feuerung gegenüber den gewöhnlichen Gasretorten, die Ausbeute an Gas um 7 Proc. geringer und die Leuchtkraft desselben um 16 bis 17 Proc. schwächer als bei Retortengas, so daß es nur mit diesem gemischt benutzt werden kann; aber dafür bekommt man 10 Proc. mehr Kokes, nämlich 72 Proc. von den Kohlen, und zwar von der Qualität der besten Hohofenkokes. Theer und Ammoniakwasser werden wie gewöhnlich condensirt. Man arbeitet bei sehr viel niedrigerer Temperatur als in den Knab'schen Oefen, so daß die Destillation

---

[1]) Alkali Acts, 1863 and 1874. Fourteenth and fifteenth Annual Reports, for 1877 and 1878, p. 49 seq. Auszüglich vom Verf. in Dingler's Journ. **236**, 58.
[2]) Dingl. Journ. **160**, 394. Wagner's Jahresbericht 1861, 674. [3]) Wurtz, Matières colorantes artificielles (1876) p. 13.

Betriebenes Werk	Zahl der Oefen	Verbrauchte Kohlen	Kokesausbringen aus der Kohle			Theer			Ammoniakwasser		Schwefelsaures Ammoniak		
			im Ganzen	Proc.	pro Ofen	im Ganzen	Proc.	pro Ofen	Hektoliter	Procent	pro Hektoliter	pro Ofen	pro Tonne Kohlen
		t	t		t	t		t			kg	t	kg
Bessèges 1879	85	46 902	33 092	70,55	389,3	1096	2,33	12,89	44 932	9,6	6,5	3,435	6,22
Terrenoire 1.Apr.-31.Dec.1879.	100	38 427	26 293	68,42	—	966	2,51	—	36 205	9,42	7,0	—	—
Terrenoire pro Jahr berechnet	—	—	—	—	350,57	1288	—	12,88	—	—	—	3,379	6,59

einer Charge von 6 t 3 Tage dauert. 1 t Kohlen giebt dabei 7500 Kubikfuß Gas aus. Der Theer, von dem man 4,67 Proc. erhält, ist leichter als beim Retortenbetrieb und enthält weniger Naphtalin und Carbolsäure als bei letzterem.

Pernolet's Kokesöfen [1]) sind von den Knab'schen im Princip nicht verschieden, bieten aber Verbesserungen in der Construction der Oefen selbst, sowie in den Condensationseinrichtungen.

Auch bei der Verkokung in Haufen soll man nach S. H. Blackwell [2]) durch einfache Einrichtungen reichliche Mengen von sehr gutem Theer und allerdings schwachem Ammoniakwasser erhalten können. Ein großer Erfolg ist jedoch hiervon nicht zu erwarten.

Im Jahre 1870 wurde von dem Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen ein Preis ausgesetzt für eine bereits in der Praxis bewährte Kokesofen-Construction, welche neben gutem Hohofenkokes auch die flüchtigen Destillationsproducte auf ökonomischem Wege verdichtet. Dieser Preis scheint nicht ertheilt worden zu sein.

---

[1]) Ausführlich beschrieben in Dingl. Journ. 197, 411. [2]) Civil Engineer and Architect's Journal 1861, p. 57. Dingl. Journ. 160, 301. Wagner's Jahresber. 1861, 707. Schon vorher war ein Patent darauf von Jones genommen worden.

Ströhmer und Scholz[1]) haben einen Ofen construirt, in welchem verschiebbare Röhren bis auf die Kohlen niederreichen, um die entstehenden Gase abzuleiten, ehe sie sich an den glühenden Ofenwandungen zersetzen. Damit nicht durch zu schnelles Absaugen die Qualität der Gase und die Qualität der Kokes leide, ist die Absaugevorrichtung mit einem selbstthätigen Druckregulator versehen.

Der aus Knab'schen oder Pauwels'schen Oefen, oder überhaupt da, wo man harten Kokes als Hauptprodukt erzeugt, erhaltene Theer ist in seiner Zusammensetzung einigermaßen verschieden von dem Theer der gewöhnlichen Leuchtgasdarstellung in Thonretorten; ganz naturgemäß, weil im ersteren Falle die Destillationstemperatur niedriger als im zweiten ist. Behrens[2]) destillirte dieselbe Sorte Kohlen in Thonretorten und Pauwels'schen Oefen, um den Einfluß der Temperatur auf die Theerbildung zu bestimmen. Der Retortentheer enthielt viel mehr Benzol und Toluol, aber auch mehr Naphtalin und anderweitige feste Körper, während der Ofentheer specifisch leichter war und vorwiegend aus flüssigen Kohlenwasserstoffen bestand. Der letztere enthielt auch bedeutend mehr in Alkalien lösliche Körper, unter welchen jedoch die eigentliche Carbolsäure nur in verschwindend kleinem Maßstabe enthalten war. Auch nach Wurtz[3]) enthält der Ofentheer weniger Benzol und Carbolsäure, aber mehr Toluol und höhere Phenole als der eigentliche Gastheer. Hiernach wäre also die Behauptung eine ganz irrige, daß der Theer von der Kokesbereitung werthvoller als derjenige der Gasfabriken sei; man hat sich vermuthlich durch eine größere Dünnflüssigkeit darüber täuschen lassen. Im Einklange damit steht die Beobachtung[4]), daß bei Verbesserung der Kokesöfen durch Erhöhung der Temperatur ein an Benzol reicherer Theer erhalten wurde.

Gewinnung der im Leuchtgase suspendirt enthaltenen Theerbestandtheile.

Als weitere Quellen von Theer, beziehungsweise einzelner werthvoller Bestandtheile desselben, haben wir die zum Theil erfolgreichen Versuche anzuführen, das gewöhnliche Leuchtgas durch besondere Behandlung der in ihm in Form feinster Tröpfchen oder auch als wirkliche Dämpfe enthaltenen Theerbestandtheile zu berauben. Zum Theil verdichten sich diese schon von selbst in den Gasleitungen, und werden sowohl in den Gasfabriken selbst als in den „Siphons" der Stadtleitungen als Oele oder als Ausscheidungen von festem Naphtalin wahrgenommen. Diese Oele sind von Gasch[5]) untersucht worden; es destillirten über 3 bis 6 Vol.-Proc. bis 100°, 5 bis 8 Proc. von 100 bis 130°, 5 bis 15 Proc. von 130 bis 150° 19 bis 36 Proc. von 150 bis 180°, im Ganzen bis zum Auftreten von Naph-

[1]) D. R. P. 8174, vom 29. Mai 1879. Dingl. Journ. 237, 385. [2]) Dingl. Journ. 208, 361. Wagner's Jahresber. 1873, 763. [3]) Matières colorantes p. 14. [4]) Gaultier de Claubry, a. a. O. (S. 13). [5]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1873, 65. Wagner's Jahresber. 1873, 914.

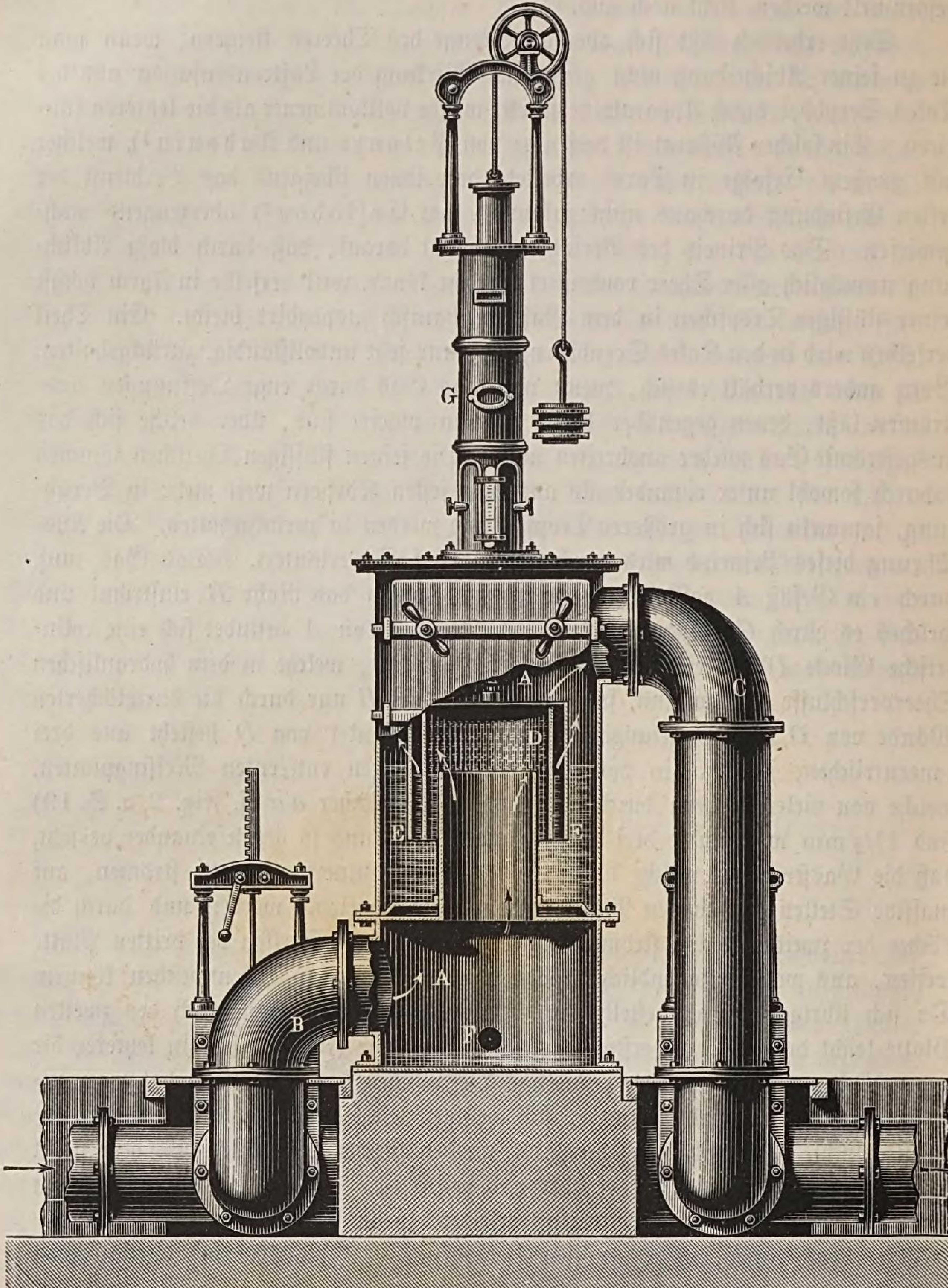
talin 47 bis 76 Proc. Sie enthalten zahlreiche Schwefelverbindungen, die unter 100° siedenden Schwefelkohlenstoff, darüber wahrscheinlich Mercaptane. Eine genauere Untersuchung dieser Oele, welche wohl bis jetzt nirgends systematisch gesammelt werden, steht noch aus.

Sehr erheblich läßt sich aber die Menge des Theeres steigern, wenn man die zu seiner Abscheidung nicht genügende Wirkung der Luftcondensation und der Kokes-Scrubber durch Apparate verstärkt, welche vollkommener als die letzteren fungiren. Ein solcher Apparat ist derjenige von Pelouze und Audouin[1]), welcher mit großem Erfolge in Paris arbeitet; daß ihnen übrigens das Verdienst der ersten Erfindung durchaus nicht zukommt, hat Colladon[2]) überzeugend nachgewiesen. Das Princip des Verfahrens basirt darauf, daß durch bloße Abkühlung unmöglich aller Theer condensirt werden könne, weil derselbe in Form höchst feiner flüssiger Tröpfchen in dem Gase mechanisch suspendirt bleibt. Ein Theil derselben wird in den Kokes-Scrubbern, aber nur sehr unvollständig, zurückgehalten. Ganz anders verhält es sich, wenn man das Gas durch enge Oeffnungen ausströmen läßt, denen gegenüber breite Flächen placirt sind, über welche sich das ausgeströmte Gas wieder ausbreiten muß. Die feinen flüssigen Theilchen kommen dadurch sowohl unter einander als auch mit festen Körpern weit mehr in Berührung, sammeln sich in größeren Tropfen und werden so zurückgehalten. Die Ausführung dieses Princips wird durch Fig. 1 (a. f. S.) erläutert. Das Gas muß durch ein Gefäß *A* passiren, in welches es durch das Rohr *B* einströmt und welches es durch *C* wieder verläßt. Im Inneren von *A* befindet sich eine cylindrische Glocke *D*, der eigentliche Reinigungsapparat, welche in dem hydraulischen Theerverschlusse *E* schwimmt, so daß das Gas aus *B* nur durch die durchlöcherten Wände von *D* nach *C* gelangen kann. Der Mantel von *D* besteht aus drei concentrischen, je $1^1/_2$ mm von einander im Lichten entfernten Messingplatten, welche von vielen Löchern durchbohrt sind. Die Löcher *a a* (s. Fig. 2 a. S. 19) sind $1^1/_2$ mm weit, in je drei Reihen angeordnet, und so gegen einander versetzt, daß die Gasstrahlen, welche durch die Löcher der innersten Platte strömen, auf massive Stellen der zweiten Platte treffen, dort abgelenkt werden und durch die Löcher der zweiten Platte strömend wiederum auf volle Stellen der dritten Platte treffen, aus welcher sie endlich in den oberen Raum von *B* entweichen können. Da sich übrigens herausgestellt hat, daß sich die Löcher namentlich der zweiten Platte leicht durch Theer verstopfen, so hat man, wie Fig. 2 zeigt, in letzterer die engen Löcher *a* durch größere rechteckige Oeffnungen *b* ersetzt; auch hat man zuweilen die Löcher durch verticale, sich weniger leicht verstopfende Schlitze zu ersetzen gesucht. Der sich durch den Stoß an den Platten condensirende Theer fließt in das Theerbad *E*, läuft dort über und bei *F* ab. Da man natürlich in dem Apparate einen gewissen Druckverlust erleidet, so muß man das vorher gut abgekühlte Gas unter einem gewissen Ueberdrucke (40 bis 45 mm) durchströmen

[1]) Compt. rend. 76, 264. 928. Dingl. Journ. 209, 307. Wagner's Jahresb. 1873, 887. 920. Journal f. Gasbeleucht. 1873, 363. Neuere Gestalt des Apparates in Wurtz, Mat. color. S. 20; Schilling, Handb. der Steinkohlengas-Beleucht., 3. Aufl. (1879), S. 338. Chemiker-Zeitg. 1880, S. 130. [2]) Compt. rend. 77, 819. Wagner's Jahresb. 1873, 888.

lassen, welcher durch den belasteten Regulator *G* selbstthätig constant erhalten wird. Im Jahre 1876 hatte man in Paris acht solcher Condensatoren im Be=

Fig. 1.

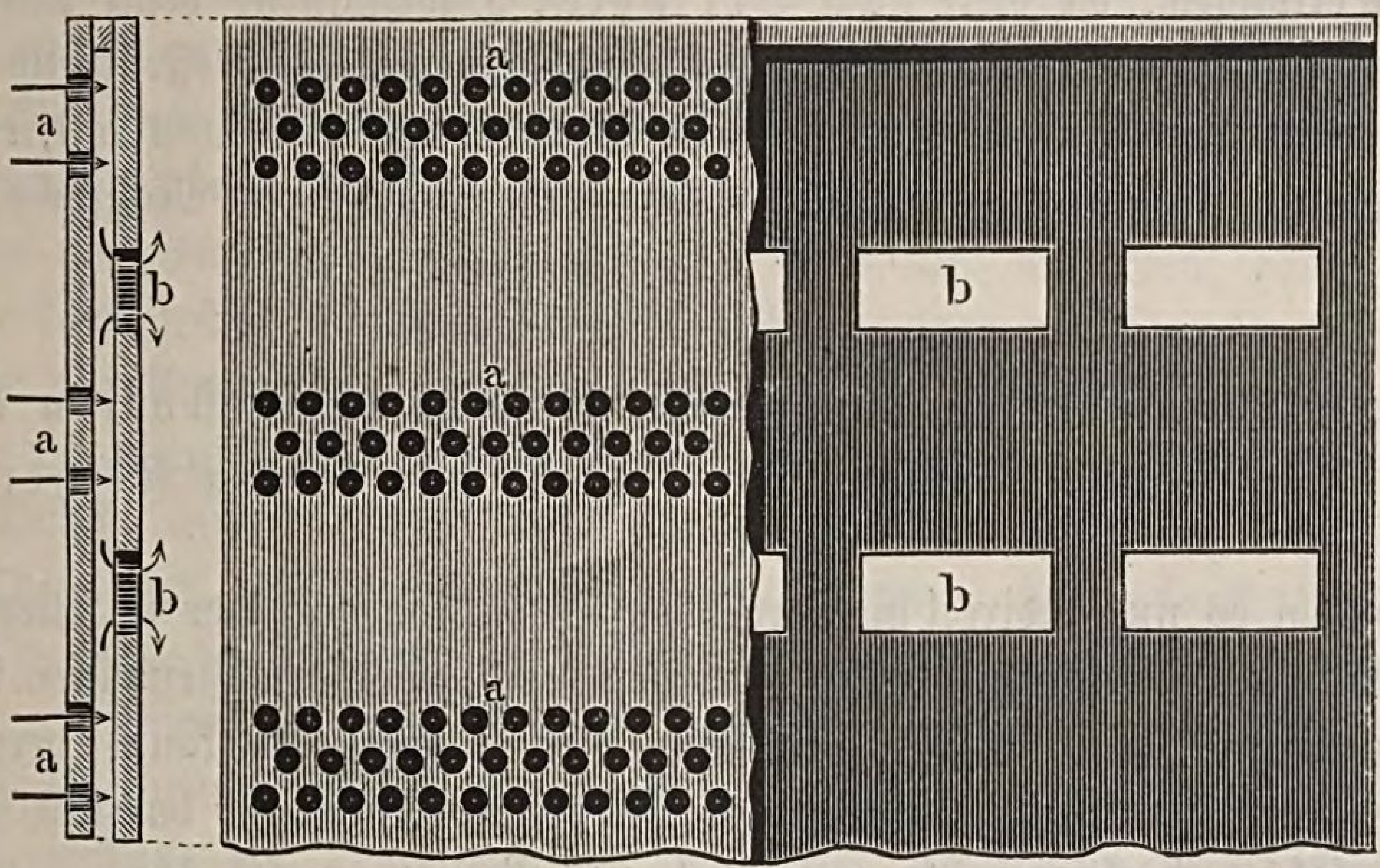


trieb und erhielt dort zu Ternes aus je 1000 cbm sehr gut abgekühltem Gase noch 9 kg Theer, zu La Villette aus je 1000 cbm weniger gut gekühltem Gase sogar 72 kg Theer und 16 l Gaswasser mit 80 g Ammoniak im Liter. Der

Theer ist viel leichter als der gewöhnliche, und enthält statt 3 bis 5 Proc. Leichtöle deren 20 Proc.

Der Apparat von Pelouze und Audouin soll in vielen französischen Gasfabriken arbeiten und ist auch in Deutschland mit Erfolg versucht worden, hat

Fig. 2.



aber nach Schilling nicht eigentlich in die Praxis eindringen können. Sein Princip ist gewiß richtig, und der Effect ein ganz überraschender; aber die praktische Schwierigkeit der leichten Verstopfung der Löcher ist noch nicht ganz beseitigt, und es ist doch wohl fraglich, ob die Mehrausbeute an Theer nicht durch die sicher eintretende Einbuße an Leuchtkraft des Gases aufgewogen wird.

In noch vollkommenerer Weise kann man dem Leuchtgase seine Theerbestandtheile, selbst das darin wirklich dampfförmig enthaltene Benzol u. s. w., entziehen, wenn man dasselbe vor dem Gebrauche durch flüssige Absorptionsmittel für diese Bestandtheile leitet. Der erste Versuch dieser Art scheint von A. Vogel[1]) gemacht worden zu sein, welcher das Gas durch Brennöl (wohl Rüböl) strömen ließ, das dabei 20,5 Proc. an Gewicht zunehmen soll, nach Meinung Vogel's wesentlich durch Aufnahme der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$. Dadurch werde die Leuchtkraft des Brennöls sehr verstärkt, und diejenige des Gases nicht geschwächt (?). Von einer Gewinnung des Benzols war also hier noch nicht die Rede. Dagegen ist dieses der Zweck eines Patentes von Caro, A. Clemm, K. Clemm und Engelhorn[2]) (in England genommen im Namen von W. B. Lake 1869, 17. Febr.). Man sollte das Leuchtgas mit höher siedenden Oelen, wie Petroleum, Schieferöl oder fetten Oelen, in Berührung bringen und aus diesen später das darin absorbirte Benzol, Toluol u. s. w. durch fractionirte Destillation wieder abscheiden, worauf man das schwere Oel von Neuem zur Absorption verwenden könne.

A. Ungerer[3]) bemerkt, daß ihm die Absorptionsfähigkeit von schweren Oelen und Petroleum für Benzol u. s. w. schon seit 1864 bekannt gewesen sei; aber das Leuchtgas nahm dabei an Leuchtkraft sehr ab, und kam erst nach einigen

[1]) Dingl. Journ. **153**, 464. Wagner's Jahresb. 1859, 671. [2]) Dingl. Journ. **193**, 333. [3]) Dingl. Journ. **195**, 283.

Wochen auf den früheren Punkt (augenscheinlich, als das Petroleum seines Apparates mit Benzol u. s. w. gesättigt war). Vermuthlich eben wegen dieser Abnahme an Leuchtkraft des Gases ist das Caro'sche Verfahren nicht in die Praxis übergegangen. Zwar soll man dabei sehr viel Benzol gewonnen haben, aber, um von anderen Schwierigkeiten zu schweigen, muß dabei die Leuchtkraft des Gases fast ganz erlöschen, da diese nach Berthelot[1]) wenigstens beim Pariser Gase, und nach den neueren Untersuchungen auch anderwärts großentheils auf dem Vorhandensein von Benzol beruht. Ein Wiederersatz der Leuchtkraft, etwa durch die Dämpfe von Petroleumessenz, ist bis jetzt nicht in größerem Maßstabe gelungen.

Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Zersetzung hochsiedender Oele der fetten Reihen.

Obwohl es nur indirect hierhergehörig ist, wollen wir hier in Kürze der Versuche erwähnen, Bestandtheile des Steinkohlentheers, gewissermaßen einen künstlichen Steinkohlentheer selbst, durch Zersetzung der anderweitig kaum verwendbaren schwersten Oele der Braunkohlen- und Petroleum-Industrie darzustellen. Daß man aus solchen Oelen, welche wesentlich aus Paraffinen ($C_n H_{2n+2}$), zuweilen auch aus Olefinen ($C_n H_{2n}$), jedenfalls aber aus fetten Körpern, bestehen, Körper der aromatischen Reihe durch eine innere Condensation erzeugen kann, wenn man sie auf eine sehr hohe Temperatur bringt, also z. B. durch glühende Röhren leitet, war schon früher bekannt (vergl. S. 8). Genauere Versuche, wie weit sich diese Reaction praktisch verwerthen lasse, wurden angeregt durch eine Preisaufgabe des Berliner Vereins für Beförderung des Gewerbfleißes (1877), worin die Nachweisung der Möglichkeit verlangt wurde, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrikation dienen.

Liebermann und Burg[2]) fanden, daß die hochsiedenden, fast werthlosen Oele des Braunkohlentheers, das sogenannte Gasöl, beim Durchleiten durch glühende, mit porösen Körpern gefüllte Röhren unter reichlicher Gasbildung (56 bis 63 Proc.) in ein dem Steinkohlentheer ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen übergehen, das ca. 4 Proc. Benzol und Toluol und 0,9 Proc. Rohanthracen enthalte. Petroleum und Vulcanöl geben neben viel Gas beträchtliche Mengen Benzol, aber fast kein Anthracen. Steinkohlentheeröle, von 140 bis 150° und von 160 bis 210° siedend, auf ähnliche Weise behandelt, erlitten einen viel geringeren Gewichtsverlust. Die quantitativen Resultate, welche sie erhielten, können, wie sie selbst zugeben, nicht maßgebend für die Verhältnisse im Großen sein, welche durch eigene Versuche ermittelt werden müßten. Aehnliche Resultate erhielten Salzmann und Wichelhaus[3]). Für den Holztheer wurde dasselbe von Atterberg[4]) bewiesen.

---

[1]) Compt. rend. 84, 571. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 723. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 802 u. 1431. [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 1222.

Die ausführlichste bis jetzt publicirte Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Letny[1]) her. Er untersuchte zunächst ein theeriges Condensat von der Gasbereitung aus schweren Petroleumrückständen (erhalten durch Einfließen desselben in glühende, mit Holz angefüllte Retorten), und fand es nach abermaligem Durchleiten durch die glühende Retorte dem Steinkohlentheer durchaus entsprechend; im Speciellen wies er darin Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren, neben unverändertem Petroleum, nach. Er versuchte dann das Durchleiten der Petroleumrückstände im Kleinen durch eine glühende eiserne, mit Holzkohlen gefüllte Röhre. Hierbei erhielt er 33,3 Proc. Gas und 66,6 Proc. Theer, in welchem viel Amylen, Benzol, Toluol, Xylol und außerdem höher siedende Oele, aber keine festen Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Das Letztere schreibt Letny der verhältnißmäßig geringen Dicke der glühenden Kohlenschicht zu, durch welche die Petroleumdämpfe bei der Operation in kleinem Maßstabe gingen. Bei höherem Drucke entstehen noch mehr niedrig siedende Oele, aber im Ganzen weniger Theer und schlechtes Gas. Das Rohmaterial für diese Versuche ist als Rückstand von der Raffinirung des Petroleums von Baku in Süd-Rußland, und ebenso von derjenigen in Nord-Amerika massenhaft zu haben.

Nach Mittheilungen von Rudnew[2]) wird in der Gasfabrik zu Kasan der bei der Darstellung von Leuchtgas aus Petroleum gewonnene Theer schon fabrikmäßig durch Destillation in gewöhnlicher Weise verarbeitet und ergiebt dabei 10 bis 12 Proc. Benzole (incl. Toluol) und bis 5 Proc. Naphtalin; später soll auch das (stets vorhandene) Anthracen gewonnen werden. Bemerkenswerth ist, daß der Petroleumgastheer fast völlig frei von Phenolen ist. (Dies kann nicht Wunder nehmen, da das Ausgangsmaterial wenig oder keinen Sauerstoff enthält.)

Zweites Kapitel.

Eigenschaften des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile.

Der Steinkohlentheer ist eine schwarze, schmierige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und mehr oder weniger dickflüssig. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,1 und 1,2; gewöhnlich nur zwischen 1,12 bis 1,15[3]). Von Manchen wird ein Theer um so mehr geschätzt, je niedriger sein specifisches Gewicht ist. Jedenfalls kann dies nur gelten, wenn derselbe von reinen Steinkohlen

---

[1]) Dingl. Journ. 229, 353. [2]) Dingl. Journ. 239, 72.

[3]) Ganz unbegreiflich ist es, daß selbst bei Autoren wie Bolley, Wurtz, Girard und Delaire, Vincent u. A. die Angabe vorkommen kann, der Steinkohlentheer habe überhaupt oder auch nur bisweilen ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Ganz augenscheinlich liegt hier eine Verwechselung mit Braunkohlentheer u. dergl. vor, und sind die betreffenden Citate ohne Kritik aus einem Buche in das andere hinübergewandert.

herstammt; da aber gerade die aus Cannelkohlen, bituminösen Schiefern u. s. w. erzeugten, mehr toluol- und paraffinhaltigen Theere erheblich leichter als die reinen Steinkohlentheere sind, so kann man sich auf jenes Kriterion durchaus nicht verlassen.

Der Steinkohlentheer ist ein äußerst complicirtes Gemenge von chemischen Verbindungen, welche zum Theil noch gar nicht isolirt sind. So wissen wir z. B. sehr wenig über die indifferenten Oele, welche zwischen den phenol- und naphtalinhaltigen und den anthracenhaltigen Destillaten auftreten, so bedeutend auch ihre Menge ist. Ebensowenig kennen wir schon alle Körper, welche im Rohanthracen enthalten sind, und noch viel weniger wissen wir von den Bestandtheilen des Peches.

Da der Theer stets eine erhebliche Menge von Ammoniakwasser mechanisch beigemengt enthält, so müssen wir erwarten, sämmtliche Bestandtheile des letzteren im Theer vorzufinden, und auch diejenigen des Leuchtgases kommen wohl alle im Theer in physikalischer Absorption vor.

Im Folgenden gebe ich eine Aufzählung der bis jetzt im Steinkohlentheer nachgewiesenen oder sicher vermutheten Körper, deren Beschreibung im Einzelnen sich daran anschließen wird.

A. Kohlenwasserstoffe.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedpunkt
I. Methanreihe, $C_n H_{2n+2}$.			
Methan	CH_4	—	—
Aethan	$C_2 H_5$	—	—
Propan	$C_3 H_8$	—	— 20°
Butan, normales	$C_4 H_{10}$	—	+ 1°
Pentan, normales	$C_5 H_{12}$	flüssig	37 — 39°
Isopentan	"	"	30°
Hexan, normales	$C_6 H_{14}$	"	69 — 71°
Heptan, normales	$C_7 H_{16}$	"	98°
Aethylisoamyl	"	"	90,3°
Octan I.	$C_8 H_{18}$	"	119 — 120°
" II.	"	"	124°
Nonan I.	$C_9 H_{20}$	"	130°
" II.	"	"	150,8°
Decan I.	$C_{10} H_{22}$	"	158 — 161°
" II.	"	"	170 — 171°
Undecan	$C_{11} H_{24}$	"	180 — 182°
Duodecan	$C_{12} H_{26}$	"	200 — 202°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedpunkt
Tredecan	$C_{13}H_{28}$	flüssig	218 — 220⁰
Quatuordecan	$C_{14}H_{30}$	„	236 — 240⁰
Quindecan	$C_{15}H_{32}$	„	258 — 262⁰
Sedecan	$C_{16}H_{34}$	„	280⁰
Paraffine	$C_{17}H_{38}$	40 — 60⁰	—
bis	$C_{27}H_{56}$	—	—
II. Aethylenreihe, C_nH_{2n}.			
Aethylen	C_2H_4	—	— 110⁰
Propylen	C_3H_6	—	—
Butylen, normales	C_4H_8	—	— 5⁰
Pseudobutylen	"	—	+ 1⁰
Isobutylen	"	—	— 8⁰
Amylen	C_5H_{10}	flüssig	+ 39⁰
Hexylen	C_6H_{12}	„	68 — 70⁰
Heptylen	C_7H_{14}	„	96 — 99⁰
III. Additionsproducte der Benzolreihe, C_nH_{2n}.			
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	„	69⁰
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	„	97
Hexahydroisoxylol	C_8H_{16}	„	118⁰
IV. Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.			
Acetylen	C_2H_2	—	—
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	18⁰
Hexoylen	C_6H_{10}	„	80⁰
Höhere Glieder	$C_{12}H_{20}$	„	210⁰
„	$C_{14}H_{24}$	„	240⁰
„	$C_{16}H_{28}$	„	280⁰
V. Reihe, C_nH_{2n-4}.			
Nonon	C_9H_{14}	flüssig	174⁰
VI. Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.			
Benzol	C_6H_6	4,5 — 7⁰	80,4⁰
Toluol	C_7H_8	flüssig	111⁰

	Formel	Schmelzpunkt	Siedpunkt
Xylole	$C_8\ H_{10}$	flüssig	
Orthoxylol	—	„	141 — 143°
Metaxylol	—	„	137 — 138°
Paraxylol	—	15°	136 — 137°
Pseudocumol	$C_9\ H_{12}$	flüssig	165 — 166°
Mesitylen	„	„	163°
VII. Styrol	$C_8\ H_8$	„	145°
Styrolenhydrür (?)	$C_8\ H_{10}$	„	—
VIII. Naphtalin	$C_{10}\ H_8$	79°	217°
Naphtalindihydrür	$C_{10}\ H_{10}$	flüssig	200 — 210°
Naphtalintetrahydrür	$C_{10}\ H_{12}$	„	190°
Methylnaphtalin	$C_{11}\ H_{10}$	— 18°	242°
IX. Acenaphten	$C_{12}\ H_{10}$	100°	285°
Acenaphtenhydrür	$C_{12}\ H_{12}$	—	260°
Diphenyl	$C_{12}\ H_{10}$	70,5°	254°
Fluoren	$C_{13}\ H_{10}$	113°	295°
Anthracen	$C_{14}\ H_{10}$	213°	360°
Anthracendihydrür	$C_{14}\ H_{12}$	106°	305°
Anthracenhexahydrür	$C_{14}\ H_{16}$	63°	290°
Methylanthracen	$C_{15}\ H_{12}$	208 — 210°	—
Dimethylanthracen (?)	$C_{16}\ H_{14}$	224 — 225°	—
Phenanthren	$C_{14}\ H_{10}$	99 — 100°	340°
Pseudophenanthren (?)	$C_{16}\ H_{12}$	115°	—
Synanthren (?)	$C_{15}\ H_{10}$	189 — 195°	—
Fluoranthren	$C_{15}\ H_{10}$	109°	—
Pyren	$C_{16}\ H_{10}$	142°	über 360°
Chrysen	$C_{18}\ H_{12}$	245	440°
Chrysogen	—	280 — 290°	—
Reten	$C_{18}\ H_{18}$	98 — 99°	350°
Succisteren (?)	—	160 — 162°	über 300°
Picen	$C_{22}\ H_{14}$	345°	—
Benzerythren	$C_{24}\ H_{18}$	307 — 308°	—
Bitumen	—	—	—

B. Sauerstoffhaltige Körper.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedpunkt
Wasser	H_2O	0⁰	100⁰
Holzgeist (?)	CH_4O	flüssig	63⁰
Weingeist (?)	C_2H_6O	„	78,5⁰
Säuren und Phenole.			
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	16⁰	119⁰
Phenol (Carbolsäure)	C_6H_6O	42⁰	184⁰
Orthokresol	C_7H_8O	31⁰	185 — 186⁰
Parakresol	„	36⁰	198⁰
Metakresol	„	flüssig	195 — 200⁰
Xylenole: Orthoxenol 1, 2, 4 . .	$C_8H_{10}O$	61⁰	225⁰
„ Metaxenol 1, 2, 3 . .	„	73⁰	216⁰
„ Metaxenol 1, 3, 4 . .	„	flüssig	211,5⁰
„ Paraxenol 1, 3, 4 . .	„	74,5⁰	211 — 213⁰
Rosolsäure	$C_{19}H_{14}O_3$	?	—
Brunolsäure ?	—	—	—

C. Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—
Schwefelammonium	$(NH_4)_2S$	—	—
Schwefelcyanammonium	$(NH_4)NCS$	—	—
Schweflige Säure	SO_2	—	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	—	47⁰
Kohlenoxysulfid	COS	—	—
Mercaptane	—	—	—
Alliol (?)	—	—	—

D. Stickstoffhaltige Körper.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedpunkt
I. Basische			
Ammoniak	NH_3	—	—
(Schwefelammonium und	—	—	—
Schwefelcyanammonium s. o.)	—	—	—
Methyl- und Aethylamine u. s. w.	—	—	—
Cespitin	$C_5H_{13}N$	flüssig	95°
Anilin	C_6H_7N	— 8°	182°
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	116,7°
Picolin	C_6H_7N	„	135°
Lutidin	C_7H_8N	„	154,5°
Collidin	$C_8H_{11}N$	„	179°
Parvolin	$C_9H_{13}N$	„	188°
Coridin	$C_{10}H_{15}N$	„	211°
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	„	230°
Viridin	$C_{12}H_{19}N$	„	251°
Leucolin	C_9H_7N	„	238°
Iridolin	$C_{10}H_9N$	„	252 — 257°
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	„	274°
Acridin	$C_{12}H_9N$	107°	360°
II. Nicht basische.			
Pyrrol	C_4H_5N	flüssig	133°
Cyanmethyl	$CH_3.CN$	„	77°
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°
Phenylnaphtylcarbazol	$C_{16}H_{11}N$	330°	über 440°

E. Freier Kohlenstoff.

Formel: Cx.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Grenzkohlenwasserstoffe), $C_n H_{2n+2}$.

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe wohl auch allgemein als „Paraffine“, weil ein Gemenge ihrer höheren, festen Glieder, wie es aus dem Braunkohlentheer &c. gewonnen wird, diesen Namen um seiner großen Beständigkeit (parum affinis) erhalten hatte. Aber als Gattungsname empfiehlt sich „Paraffine“ einmal darum nicht, weil man für gewöhnlich unter diesem Ausdrucke nur feste Körper versteht, dann aber auch, weil das eigentliche Paraffin neben Grenzkohlenwasserstoffen auch noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine) enthält.

Diese Körper bilden sich vorzugsweise bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösen Schiefern, Braunkohle, Boghead, Cannelkohle, und bei Steinkohle namentlich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war. Die meisten Sorten des natürlichen Petroleums bestehen größtentheils aus einem Gemenge aller Glieder dieser Reihe. Im Steinkohlentheer dagegen spielen sie nur eine untergeordnete Rolle. Wenn bei der Darstellung des Leuchtgases neben der wirklichen Steinkohle auch Braunkohle, Cannelkohle, Bogheadschiefer &c. in größeren Mengen angewendet worden war, so ist der Theer bedeutend reicher an fetten Kohlenwasserstoffen, und kann leicht so viel davon enthalten, daß die Gewinnung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu schwierig und dadurch unrentabel wird.

Die Körper dieser Klasse unterscheiden sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen, Acetylen &c.) dadurch, daß sie weder von Brom noch von Schwefelsäure absorbirt werden, was man zur Trennung beider Klassen benutzen kann. Vom Benzol und seinen Homologen unterscheiden sie sich namentlich auch dadurch, daß sie von rauchender Salpetersäure in der Kälte fast gar nicht angegriffen werden und keine Nitrokörper bilden.

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, können aber im Theer aufgelöst vorkommen, um so mehr, als sie in Alkohol und Aether, vermuthlich also auch in Benzol &c., leicht löslich sind. Die Glieder vom Pentan an sind flüssig; sie sind bis zum Decan im Theer beobachtet worden. Die höchsten Glieder (etwa von $C_{18} H_{38}$ an) sind fest und bilden die eigentlichen Paraffine; ob diese in einem aus Steinkohlen allein gewonnenen Theere überhaupt vorkommen, ist noch fraglich.

Methan, CH_4.

Syn. Grubengas, Sumpfgas, Methylwasserstoff. Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas. Specif. Gewicht 0,5566 (Luft = 1). 100 Vol. Wasser absorbiren davon bei 0^0 5,45 Vol.; Alkohol beinahe die Hälfte seines Volums. Brennt mit blasser, gelblicher Flamme. Durch glühende Röhren geleitet giebt es Acetylen, Benzol, Naphtalin. Mit Luft gemengt giebt es sehr explosive Gemenge.

Aethan, C_2H_6.

Syn. Dimethyl, Aethylwasserstoff. Farbloses, geruchloses Gas; specif. Gew. 1,075 (Luft = 1); bei 4° durch einen Druck von 46 Atmosphären verdichtbar. Wasser löst bei 0° 9,45 Vol.-Proc., Alkohol das $1^1/_2$fache seines Volums. Verbrennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8.

Syn. Propylwasserstoff. Gas, welches unter — 20° flüssig wird. Alkohol löst sein sechsfaches Volum davon.

Butane, C_4H_{10}.

Syn. Diäthyl, Butylwasserstoff.

Zwei Isomere möglich und bekannt, aber nur das normale Butan, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$, ist in Mineralölen nachgewiesen. Specif. Gew. 2,01 (Luft = 1). Wird nach Frankland bei — 18° noch nicht flüssig, erst bei — 23°, nach Butlerow jedoch schon bei + 1°, und bei $2^1/_4$ Atmosphärendruck schon bei + 18°. In Wasser ist es fast unlöslich; Alkohol löst bei 14° und 745 mm Druck 18,13 Vol. des Gases. Brennt schon mit stark leuchtender Flamme.

Pentane, C_5H_{12}.

Syn. Amylwasserstoff.

Von den drei Isomeren sind das normale und das Isopentan, $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3)_2$, im Petroleum, Boghead- und Cannelkohlentheer aufgefunden worden. Nach Schorlemmer enthält der Steinkohlentheer nur normales Pentan. Das normale siedet bei 37 bis 39°, specif. Gew. bei 17° 0,6263 (Wasser = 1); das Isopentan bei 30°; specif. Gew. bei 18° = 0,628. Es sind beides farblose, sehr bewegliche Flüssigkeiten von an das Chloroform erinnerndem Geruche, löslich in jedem Verhältnisse in Aether und Alkohol; sie lösen Fette und brennen mit leuchtend weißer Flamme.

Hexan, C_6H_{14}.

Syn. Caproylwasserstoff.

Fünf Isomere, von denen das normale im Petroleum, Boghead- und Cannelkohlentheer vorkommt. Es macht den Hauptbestandtheil des flüchtigsten Petroleumäthers (Gasolin, Canadol) aus. Siedet bei 69 bis 71°, specif. Gew. bei 17° = 0,663. Farblose, leicht bewegliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol, Aceton ꝛc. Die Löslichkeiten gelten auch von allen höheren Gliedern. Brennt mit hell leuchtender Flamme.

Nach Warren käme noch ein bei 61,3° siedendes Hexan im Steinöl vor, welches Schorlemmer nicht finden konnte.

Heptane, C_7H_{16}.

Syn. Oenanthylwasserstoff. Neun Isomere möglich. In den verschiedenen Theeren kommt jedenfalls das normale vor, dessen Siedepunkt 98°, specif. Gew. bei 0° 0,7006, bei 15° 0,6886 ist; außerdem das Aethylisoamyl, siedend bei 90,3°, specif. Gew. bei 0° 0,6969. Bewegliche Flüssigkeiten von fadem, aber angenehmem Geruche; brennen mit ein wenig rußender Flamme.

Octane, C_8H_{18}.

Syn. Caprylwasserstoff, Dibutyl, Valyl. Von den 18 möglichen Isomeren ist im Petroleum, Bogheadtheer und Steinkohlentheer ein bei 119 bis 120° siedendes (specif. Gew. 0,719 bei 17°) und ein bei 124° siedendes, wahrscheinlich das normale (specif. Gew. 0,7188 bei 0°) gefunden worden. Wasserhelle Flüssigkeiten von ätherartigem Geruch und etwas brennendem Geschmack. Das Ligroin des Handels enthält wesentlich Heptane und Octane.

Nonane, C_9H_{20}.

Das im Petroleum aufgefundene Nonan siedet nach Wurtz bei 130 bis 132° (specif. Gew. bei 6° 0,7247, Geruch an Orangen erinnernd), dagegen nach Beilstein bei 150,8°. Wer hat Recht? Das gereinigte Petroleum (Kerosene) enthält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$, neben Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}.

Decane, $C_{10}H_{22}$.

Syn. Diamyl. In Boghead- und Canneltheeren und im Petroleum aufgefunden; wahrscheinlich speciell das Diisoamyl. Siedpunkt 158 bis 159°, bei — 30° dickflüssig werdend. Specif. Gew. bei 18° 0,736. Nach Beilstein dagegen: Siedpunkt 161°, specif. Gew. bei 16° 0,757. Ein Paraffin der Formel $C_{10}H_{22}$, welches bei 170 bis 171° siedet, ist von O. Jacobsen[1]) in dem zwischen 163 bis 168° siedenden Theile des leichten Steinkohlentheeröls (neben Pseudocumol und Mesitylen) nachgewiesen worden.

Undecan, $C_{11}H_{24}$.

Im amerikanischen Petroleum aufgefunden. Siedpunkt 180 bis 182°. Specif. Gew. 0,765 bei 16°.

---

[1]) Ann. d. Chem. **184**, 179.

Duodecan, $C_{12}H_{26}$.

Syn. Dicaproyl, Dihexyl, Laurylwasserstoff. In Bogheadtheer und Petroleum aufgefunden. Oelartige, farblose Flüssigkeit von angenehmem, terpentinartigem Geruche, siedend bei 200 bis 202°, specif. Gew. 0,7568 bei 18°; verbrennt mit leuchtender, wenig rußender Flamme.

Höhere Glieder.

$C_{13}H_{28}$	Siedpunkt 218 bis 220°	Specif. Gewicht 0,778
$O_{14}H_{30}$	„ 236 „ 240°	„ 0,796
$C_{15}H_{32}$	„ 258 „ 262°	„ 0,809
$C_{16}H_{34}$	„ gegen 280°	

Das feste Paraffin enthält vermuthlich Körper der Formel $C_{18}H_{38}$ bis $C_{27}H_{56}$; daneben meist etwa 1 Proc. Sauerstoff. Das Paraffin, welches in den höchst siedenden Antheilen des wirklichen Steinkohlentheers vorzukommen scheint, ist nach Perkin[1]), im Gegensatz zu gewöhnlichem Paraffin, von ziemlich hohem Schmelzpunkt und in Petroleum oder Naphta sehr wenig löslich.

Die eigentlichen (festen) Paraffine kommen namentlich in dem Theer von (schottischen oder Lancashire-) Cannelkohlen vor.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine), C_nH_{2n}.

Die untersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kommen aber jedenfalls stets im Leuchtgase, und daher wahrscheinlich auch in Auflösung im Theer vor; die oberen sind flüssig, die höchsten fest. Zur allgemeinen Charakteristik dieser Gruppe gehört es, daß die derselben angehörigen Körper sich direkt mit Chlor, Brom und Jod zu öligen Flüssigkeiten verbinden; namentlich mit Brom ist die Reaction eine sehr heftige. Man schreibt dies dem Umstande zu, daß es „ungesättigte“ Verbindungen seien, in denen der Kohlenstoff in doppelter Bindung vorkommt, so daß durch Auflösung der einen dieser Bindungen je zwei Atome eines einwerthigen reactionsfähigen Körpers sich direkt anlagern können, z. B.

$$H_2C = CH_2 + Br_2 = Br\,H_2C - CH_2Br$$

Aethylen Brom Aethylendibromür

Ebenso vereinigen sie sich auch leicht mit Haloidsäuren, HCl, HBr, und besonders HJ; auch mit unterchloriger Säure zu Chlorhydrinen, z. B. $CH_2(OH) - CH_2Cl$. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt sie, die niedrig siedenden erst

---

1) Wagn. Jahresb. 1879, 1068.

bei höheren Temperaturen, ebenfalls unter direkter Anlagerung mit Bildung von Aetherschwefelsäuren, z. B.

$$H_2C=CH_2 + HO - SO_2 - OH = HO - SO_2 - OC_2H_5.$$

Hieraus ergiebt sich, daß diese Körper durch Brom oder durch concentrirte Schwefelsäure aus den Theerölen entfernt werden können. In dem Steinkohlentheer spielen sie nur eine unbedeutende Rolle, während sie im Cannelkohlen- und Bogheadtheer in Menge vorkommen.

Aethylen, C_2H_4.

Syn. Elayl, ölbildendes Gas. Wird bei 0° erst durch einen Druck von $42^1/_2$ Atmosphären verflüssigt, bei — 110° ist es schon bei gewöhnlichem Druck flüssig. Specif. Gew. 0,9784 (Luft = 1). Wenig löslich in Wasser (bei 0° 0,25 Vol., bei 15° 0,16 Vol.), bedeutend mehr in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl (etwa $2^1/_2$ Vol.), wahrscheinlich also auch in Theerölen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nur bei anhaltendem Schütteln, besser erst bei 160 bis 175° aufgelöst. Rauchende Schwefelsäure absorbirt es schneller, unter Bildung von Aethionsäure.

Propylen, C_3H_6.

Syn. Tritylen. Bei — 140° noch nicht flüssig, besitzt einen knoblauchartigen Geruch. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 44 Vol., bei 15° 23 Vol. davon; absoluter Alkohol löst sein 12- bis 15faches Volum, Eisessig sein 5faches Volum. Chemisches Verhalten ganz analog dem vorigen.

Butylen, C_4H_8.

Syn. Tetrylen, Ditetryl. Drei Isomere möglich und bekannt. Zuerst von Faraday aus dem durch trockne Destillation von fetten Oelen erhaltenen Leuchtgas durch starken Druck condensirt. Das normale Butylen, $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$, siedet bei — 5°, das Pseudobutylen, $CH_3 - CH = CH - CH_3$, bei + 1°, das Isobutylen, $(CH_3)_2C = CH_2$, bei — 7 bis — 8°.

Amylen, C_5H_{10}.

Syn. Pentylen, Valeren. Es giebt nach der Theorie fünf isomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel, von denen zwar mehrere bekannt, aber nur einer genauer untersucht ist, nämlich der aus Amylalkohol durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Chlorzink, dargestellte. Ob das im Steinkohlentheer [1]), und in viel größerer Menge im Bogheadtheer, Petroleum ꝛc. auf-

---

[1]) Helbing, Ann. d. Chem. 172, 281. Auch Watson Smith (Briefl. Mitth.) hat in dem Vorlauf vom Londoner Theer neben Schwefelkohlenstoff Amylen nachgewiesen.

gefundene, mit dem gewöhnlichen Amylen identisch ist oder nicht, ist noch nicht ganz sicher, doch nimmt man das meist an. Jedenfalls kommen im Theer verschiedene Isomere neben einander vor, und die Gegenwart von Polyamylenen ist ebenfalls sehr wahrscheinlich.

Das gewöhnliche Amylen ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von kühlend zusammenziehendem und etwas stechendem Geschmack und einem an faulen Kohl erinnernden Geruch. Ihr Siedpunkt wird von verschiedenen Beobachtern auf 33 bis 42° angegeben (das aus Chlorzink und Amylalkohol = 39°). Specif. Gew. bei 10° = 0,6549. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol. Wie die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbindet es sich direkt mit Chlor und Brom und den Haloidsäuren, auch mit Untersalpetersäure, unterchloriger Säure ꝛc. Oxydirende Substanzen (Chamäleon, Chromsäure ꝛc.) verwandeln es in fette Säuren, Kohlensäure, Ketone ꝛc. Mit Schwefelsäure soll es nach Berthelot[1]) eine der Amylschwefelsäure isomere Säure geben; Erlenmeyer[2]) konnte diese nicht finden. Jedenfalls löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure auf, welche für mehrere der Isomeren nicht einmal ganz concentrirt zu sein braucht.

Das Amylen wurde vorübergehend an Stelle des Chloroforms als Anästheticum benutzt.

Hexylen, C_6H_{12}.

Syn. Caproylen. Von den vielen Isomeren dieser Formel scheint in den Theeren wesentlich das normale Hexylen vorzukommen, welches allein genauer bekannt ist; doch kommen jedenfalls auch Isomere desselben in den Produkten der trocknen Destillation vor.

Das normale Hexylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von einem dem des Amylens ähnlichen Geruche; Siedpunkt 68 bis 70°, specif. Gew. bei 0° 0,6996, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein chemisches Verhalten ähnelt ganz dem des Amylens. In Schwefelsäure, welche mit 1/3 Volum Wasser vermischt ist, löst sich in der Kälte ein gleiches Volum Hexylen, woraus sich bald secundärer Hexylalkohol abscheidet. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich rothbraun, entwickelt schweflige Säure und wird zum dicken Oel.

Heptylen, C_7H_{14}.

Syn. Oenanthylen. Wie das vorige namentlich im Bogheadtheer aufgefunden. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Siedpunkt 94° (Pelouze und Cahours), 96° (Schorlemmer), 99° (C. G. Williams). Specif. Gew. 0,718 bei 18° (Williams), 0,7383 bei 17,5° (Schorlemmer). Sein chemisches Verhalten stimmt mit dem der beiden vorher angeführten Olefine überein.

---

1) Compt. rend. 56, 1242. 2) Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 362.

Aromatische Additionsproducte, C_nH_{2n}.

Nicht identisch mit den Körpern der vorhergehenden Reihe sind nach Beilstein und Kurbatow[1]) die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums, welche die empirische Formel C_nH_{2n} zeigen; auch im amerikanischen Petroleum kommen solche neben Heptan &c. vor. Sie ergaben sich als identisch mit den von Wreden[2]) untersuchten Wasserstoff-Additionsproducten aromatischer Kohlenwasserstoffe, nämlich:

			Specif. Gew. bei 0°	Siedpunkt
Hexahydrobenzol	. .	C_6H_{12}	0,76	69°
Hexahydrotoluol	. .	C_7H_{14}	0,772	97°
Hexahydroisoxylol	. .	C_8H_{16}	0,777	118°

Schützenberger und Jonine[3]), welche Obiges bestätigen, schlagen für diese gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure inactiven Körper den Namen Paraffene vor.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.

Acetylen selbst, C_2H_2, ist ein Gas und kann im Theer höchstens aufgelöst in sehr geringer Menge enthalten sein. Schorlemmer[4]) hat in dem leichten Oel von Cannelkohle nach der Behandlung mit Schwefelsäure Polymere der Acetylenreihe gefunden, von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-2})_2$, nämlich die folgenden Körper:

$C_{12}H_{20}$,	Siedpunkt 210°
$C_{14}H_{24}$,	„ 240°
$C_{16}H_{28}$,	„ 280°

Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten, leichter als Wasser, mit einem schwachen an Mohrrüben oder Pastinak erinnernden Geruche. Mit Brom verbinden sie sich direkt unter heftiger Reaction; in concentrirter Salpetersäure lösen sie sich auf und geben nach der Verdünnung mit Wasser ölige Nitrokörper. Da die ursprünglichen Oele unter 120° siedeten, so ist anzunehmen, daß sie nicht diese Körper sondern diejenigen der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}, selbst enthalten. Im Steinkohlentheer dürften sie eine noch geringere Rolle als im Cannelkohlenöl spielen. Dem Acetylen selbst wird jedoch eine sehr wichtige Funktion in der Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zugeschrieben (s. d.).

Crotonylen, C_4H_6.

Entdeckt von Caventou 1863, seitdem auch synthetisch dargestellt und im Steinkohlentheer nachgewiesen[5]). Wasserhelle Flüssigkeit, Siedpunkt 18°. Vermuthlich Aethylacetylen: $C_2H_5 . C \equiv CH$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1818, 2028. [2]) Liebig's Annalen 187, 166. [3]) Compt. rend. 91, 823. [4]) Chemical News 13, 253. [5]) Caventou, Bull. Soc. Chim. [2] 19, 245; Helbling, Ann. Chem. Pharm. 172, 281.

Hexoylen, C_6H_{10}.

Syn. Diallyl. Farblose, durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 76 bis 80°; specif. Gewicht bei 13° = 0,71.

Kohlenwasserstoffe der Reihe, C_nH_{2n-4}.

Ein solcher, das Nonon, C_9H_{14}, also das nächst niedere Homolog des Terpentinöls, ist von Tawildarow[1]) im Theer aufgefunden worden, und zwar in der nach dem Cumol übergehenden Portion zwischen 175 bis 190°. Beim Fractioniren ging das meiste bei 174° über. Eine Reindarstellung dieses Körpers scheint nicht gelungen zu sein, und wird man daher seine Existenz wohl noch nicht als ganz sicher annehmen können.

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.

Wir haben schon in der Einleitung (S. 2; 8 ff.) gesehen, daß die Körper dieser Reihe, welche die große Klasse der sogenannten aromatischen Verbindungen eröffnen, ganz specifisch charakteristisch für den Steinkohlentheer sind. Dieselben kommen zwar auch, aber nur ganz untergeordnet, im Theere von Holz, Braunkohlen, Schiefern 2c. vor. Außerdem entstehen sie aber durch eine große Menge von Reactionen, vor allem durch die Wirkung der Hitze, theils aus ihren eigenen höheren Homologen oder anderen Derivaten, theils durch Zersetzung oder auch durch moleculare Condensation von Körpern der fetten Klasse. Durch die Einwirkung höherer Hitzegrade, also z. B. beim Leiten der Dämpfe resp. Gase durch glühende Röhren, bekommt man Benzol nicht allein aus Toluol, Xylol, Styrol 2c., sondern auch aus Alkohol, Essigsäure, Aethylen, Methan, wobei häufig neben der Bildung des Benzols einerseits diejenige von Naphtalin andererseits einhergeht, z. B.

$$4\,C_7H_8 = 3\,C_6H_6 + C_{10}H_8 + 6\,H.$$

Selbstverständlich entstehen in ganz ähnlicher Weise noch höher condensirte Molecüle, wie Anthracen, Phenanthren, Chrysen 2c., unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. Durch Leiten der gemischten Dämpfe von Benzol und Toluol durch glühende Röhren erhielt Carnelley[2]) Naphtalin, Diphenyl, Paratolylphenyl, Orthoparaditolyl, zwei Methylendiphenylene, Phenanthren, Anthracen, Paradiphenylbenzol, einen Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{28}$, einen flüssigen Kohlenwasserstoff mit Schmelzpunkt 13° und Sp. 293 bis 316°, zwei andere flüssige Kohlenwasserstoffe oder Mischungen solcher, bei 359 bis 383° und bei

---

1) Zeitschr. f. Chem. (2) 1868, 4, 278. 2) Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701.

404 bis 427° siedend, und festes schwarzes Bitumen. Nach Obigem versteht man es, warum (S. 8) die trockne Destillation bei niedrigerer Temperatur mehr fette Körper und weniger permanente Gase, diejenige bei höherer Temperatur mehr aromatische Körper und mehr permanente Gase ergiebt, und warum man durch Leiten von mehreren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (aus Holz- und Braunkohlentheer, Petroleum rc.) Benzol und dessen Derivate in großen Mengen darstellen kann (S. 20).

Eine der wichtigsten Rollen bei der Bildung dieser Körper scheint das Acetylen zu spielen. Nach Berthelot[1]) erhält man beim Erhitzen von Acetylen in einer gebogenen Röhre über Quecksilber bis zum Erweichungspunkte des Glases (also bis zur Dunkelrothgluth), neben einer Anzahl in geringer Menge entstehender Nebenprodukte, eine bedeutende Menge von Benzol, daneben Styrol, Naphtalin, Reten rc. Bei Hellrothgluth trat eine andere Art der Zersetzung ein; dann zerfiel das Acetylen fast vollständig in seine Elemente. Berthelot sieht daher das Benzol geradezu als Triacetylen, das Styrol als Tetracetylen, das Reten als Enneacetylen an:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6, \text{ Benzol,}$$
$$4\,C_2H_2 = C_8H_8, \text{ Styrol,}$$
$$9\,C_2H_2 = C_{18}H_{18}, \text{ Reten rc.}$$

Die fetten Körper geben bei der Einwirkung der Hitze ebenfalls Acetylen, und der secundären Condensation dieses Körpers mit sich selbst und mit anderen Körpern schreibt Berthelot die dabei stets auftretende Bildung von aromatischen Körpern zu.

Zu ähnlichen Resultaten kommt O. Jacobsen[2]), welcher außer dem Acetylen an der Synthese noch sein nächstes Homolog, das Allylen, C_3H_4, theilnehmen läßt. Dies zeigen folgende Gleichungen:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6, \text{ Benzol,}$$
$$2\,C_2H_2 + C_3H_4 = C_7H_8, \text{ Toluol,}$$
$$C_2H_2 + 2\,C_3H_4 = C_8H_{10}, \text{ Xylole (drei),}$$
$$3\,C_3H_4 = C_9H_{12}, \text{ Mesitylen, Pseudocumol.}$$

Man versteht nach dieser Hypothese sehr gut,

1) daß außer dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,
2) daß die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,
3) daß auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,
4) daß dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen. (Letzteres erhellt aus den im Original gegebenen Reactionsschematen.)

---

1) Compt. rend. 62. 905, 947. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 853.

Das Allylen ist allerdings noch nicht unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation beobachtet worden; aber Jacobsen schreibt dies seiner leichteren Condensation und dem Umstande zu, daß es in kleinen Mengen neben dem Acetylen schwer zu erkennen ist.

Die Bildung der anderen im Theer vorkommenden Kohlenwasserstoffe ist auch nach Jacobsen's Theorie nur durch Wasserstoffaustritt zu erklären, wie Anschütz[1]) hervorhebt:

$$5\,C_2H_2 = C_{10}H_8 + 2\,H$$
Acetylen Naphtalin

$$C_{10}H_8 + 2\,C_2H_2 = C_{14}H_{10} + 2\,H$$
Naphtalin Acetylen Anthracen oder Phenanthren

Anthracen und Phenanthren können auch aus einer Ditoluol-Condensation entstehen:

$$2\,C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 6\,H.$$

Für Jacobsen's Theorie spricht der Umstand, daß man in der That im Steinkohlentheer von den Homologen des Benzols nur methylirte Abkömmlinge desselben gefunden hat, nämlich das Toluol, die drei möglichen Xylole, und von den Körpern der Formel C_9H_{12} zwei Trimethylbenzole, aber weder Cumol (Isopropylbenzol) noch Propylbenzol oder Aethylmethylbenzol. Allerdings wird in älteren Schriften das Cymol (Methyl-propyl-benzol) als Bestandtheil des Theeres aufgeführt, aber auf unzureichende Gründe hin, so daß jetzt allgemein das Cymol als nicht im Theer vorhanden gilt.

Benzol, C_6H_6.

Syn. Benzin (dieses Wort wird jetzt gewöhnlich für die leichten Petroleum-Kohlenwasserstoffe oder auch für variable Mischungen von Benzol, Toluol u. s. w gebraucht), Phenylwasserstoff. Es wurde entdeckt 1825 von Faraday in der aus comprimirtem Oelgase sich abscheidenden Flüssigkeit. Mitscherlich stellte es 1833 durch trockne Destillation von benzoesaurem Kalk dar und gab ihm die jetzt angenommene empirische Formel, sowie auch seinen Namen; auch entdeckte er das Nitrobenzol. Im Steinkohlentheer will es zuerst Leigh entdeckt haben; seine darauf bezügliche Mittheilung sei der britischen Naturforscherversammlung 1842 vorgelegt, aber durch ein Versehen in deren Berichten nicht erwähnt worden[2]). Jedenfalls blieb diese Beobachtung unbekannt und ganz unfruchtbar; der eigentliche Ruhm, das Benzol im Steinkohlentheeröl entdeckt und bestimmt durch seine Verwandlung in Nitrobenzol und Anilin erkannt zu haben, gebührt jedenfalls A. W. Hofmann (1845)[3]), und die Methode, nach welcher es in beliebigen Mengen aus dem Steinkohlentheer gewonnen werden konnte, wurde in seinem

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 1215. [2]) Monit. scient. 1865, 446.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 54, 204.

Laboratorium von Charles Mansfield[1]) ausgearbeitet. Derselbe führte auch die fabrikmäßige Darstellung des Benzols im Großen aus; er beschrieb schon ganz genau das Princip der Dephlegmation, durch welches man die einzelnen Kohlenwasserstoffe von einander trennen kann, und wies mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß hierfür die in der Spiritusrectifikation gebräuchlichen Apparate, sogar mit größerem Vortheil als beim Spiritus selbst, angewendet werden könnten[2]), eine Hinweisung, welche überall irriger Weise als von E. Kopp ausgegangen bezeichnet wird, während dieser davon erst 1860[3]) spricht. Mansfield benutzte auch schon die (übrigens schon von Faraday beobachtete) Eigenschaft des Benzols, bei 0° zu krystallisiren, zu seiner Darstellung im Zustande völliger Reinheit. Man preßt das flüssig Gebliebene ab und wiederholt, wenn nöthig, diese Operation. Hofmann[4]) hat indessen gezeigt, daß hierbei die Krystalle leicht Mutterlauge einschließen und das Product dadurch doch toluolhaltig wird. Man soll daher die Bildung größerer Krystalle verhüten und durch Luftdruck die Mutterlauge vollständig davon trennen, wozu er einen für Laboratoriumszwecke bestimmten kleinen Apparat beschreibt.

Das Benzol entsteht einerseits durch Synthese (Condensation) aus dem Acetylen und anderen fetten Körpern von einfacher Molecularconstitution, andererseits durch Zerfallen von complicirter zusammengesetzten Verbindungen, sowohl der fetten als der aromatischen Klasse, in beiden Fällen durch die Einwirkung von starker Hitze. In verschlossenen Röhren auf 400° erhitzt bleibt es unverändert. Es stellt also einen der beständigsten organischen Körper vor, zerfällt übrigens beim Durchleiten durch glühende Röhren ebenfalls unter Bildung von höher condensirten Kohlenwasserstoffen, namentlich Diphenyl [Berthelot, Schulze[5]), Schmidt[6]), Behr und von Dorp[7])]. Mit Aethylen zusammen durch glühende Röhren geleitet giebt es Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten, Anthracen ꝛc. (Berthelot); alle diese Körper werden sich daher nothwendig im rohen Leuchtgas und in dessen Theer finden müssen.

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Sein Siedpunkt wird angegeben = 80 bis 81° (Mansfield), 80,4° bei 760 mm Druck (Kopp), 80,1° (Warren), 80,36° bei 760 mm Druck (Regnault). Nach Adrieenz[8]) siedet das Benzol aus Theer bei 80,53 bis 80,62°; das aus Benzoesäure bei 80,60 bis 80,67°. Die Temperatur einer siedenden Mischung von Benzol und Wasser ist nach Naumann[9]) 68,5°, diejenige der Dämpfe 69,1°. Bei 0° erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche bei 4,45° (Regnault) oder 7° (Mitscherlich) schmilzt. Die Krystalle sind nach Groth[10]) orthorhombische Prismen, deren Axen $a : b : c$ im Verhältniß 0,891 : 1 : 0,799 stehen. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Kopp bei 0° 0,8991, nach Mendelejeff bei 15° 0,8841; nach Warren

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 11960, vom 11. Nov. 1847; Q. J. Chem. Soc. I, 244. [2]) Vortrag in der Royal Institution, vom 27. April 1849, übersetzt im Moniteur scientifique 1865, 440. [3]) Monit. Scient. 1860 (vol. II), p. 829. [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 162. [5]) Ann. Chem. **174**, 201. [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1365. [7]) Ebendas. 1873, 723. [8]) Ebendas. 1873, 441. [9]) Ebendas. 1877, 142. [10]) Poggend. Ann. **141**, 31.

bei 0° 0,8957, bei 15° 0,8820. Der Ausdehnungscoefficient beträgt nach Kopp bei t^0 (zwischen 11,4 und 81,4°):

$$V_t = 1 + 0{,}001171626\ t + 0{,}0000012775\ t^2 + 0{,}0000000080648\ t^3$$

Adrieenz[1]) giebt folgende Tabelle des specifischen Gewichts von Benzol (aus Benzoesäure) bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Specif. Gew.	Volum	Temp.	Specif. Gew.	Volum
0°	0,90023	1	45	0,85291	1,05550
5	0,89502	1,00582	50	0,84748	1,06228
10	0,88982	1,01169	55	0,84198	1,06924
15	0,88462	1,01764	60	0,83642	1,07637
20	0,87940	1,02367	65	0,83078	1,08370
25	0,87417	1,02979	70	0,82505	1,09123
30	0,86891	1,03603	75	0,81923	1,09898
35	0,86362	1,04238	80	0,81331	1,10696
40	0,85829	1,04887			

Das specifische Gewicht des Benzols aus Theeröl fand er bei 0° 0,90122 und 0,90129.

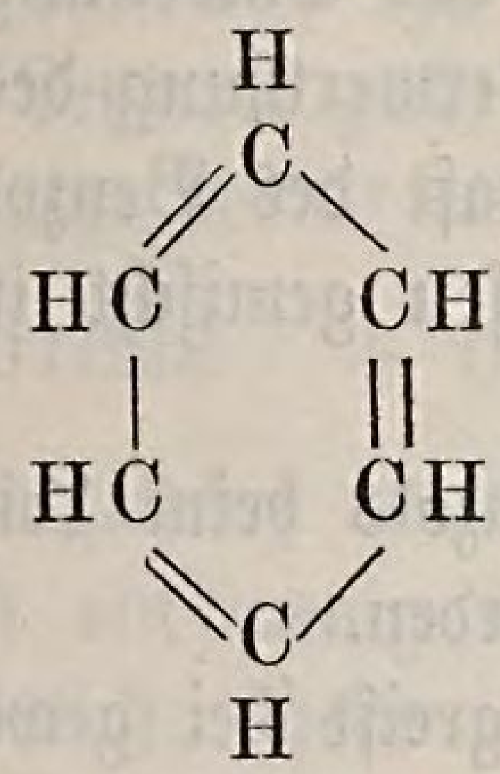
Die specifische Wärme des Benzols ist nach Kopp zwischen 19 und 46° = 0,450. Sein Brechungsindex ist nach Gladstone[2]) bei 9° für die Linie A 1,4593, für D 1,5050, für H 1,5307; nach Adrieenz[3]) bei 15,2 für D = 1,4957.

In chemischer Beziehung ist das Benzol nicht nur von außerordentlich großer Bedeutung für die Industrie, sondern noch mehr für die theoretische Chemie. Das ungeheure Heer der „aromatischen Verbindungen", mit dem sich jetzt die Mehrzahl der theoretischen Chemiker beschäftigt, leitet sich sämmtlich vom Benzol her. Es würde wohl als eine nahezu unmögliche Aufgabe erscheinen, sich in diesem unabsehbaren Gebiete zurechtzufinden, wenn nicht Kekulé's berühmte Constitutionstheorie des Benzols Licht und Ordnung hineintrüge. Man kann mit Bestimmtheit sagen, daß ohne Kekulé's Sechseckformel nicht entfernt so viele und so wichtige aromatische Verbindungen entdeckt worden wären, als dies der Fall ist. Kekulé's Hypothese ist unstreitig eine der bahnbrechendsten und fruchtbarsten, welche je in der Chemie aufgestellt worden sind.

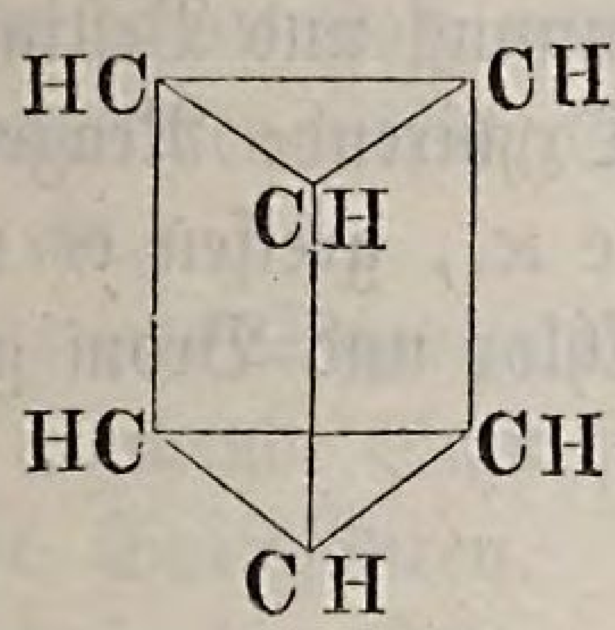
Fast alle Chemiker sind (mit Kekulé) darüber einig, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols in geschlossener Verkettung mit einander stehen, und daß von den vier Valenzen (Verbindungseinheiten) jedes Atoms drei an andere Kohlenstoffatome desselben Kernes gebunden sind, während die vierte Valenz durch Wasserstoffatome gesättigt ist. Aber über die Art der Bindung jener drei Va-

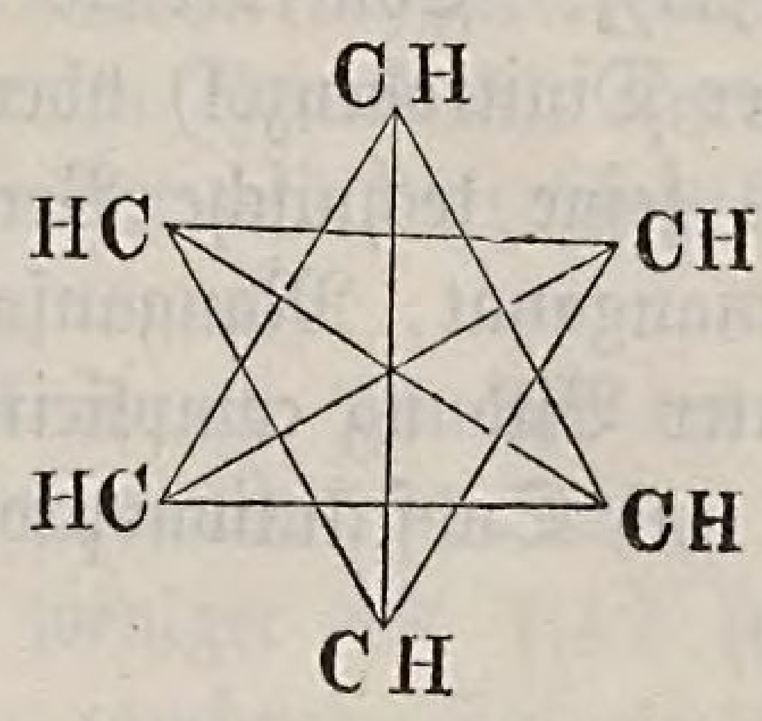
1) Loc. cit. 2) Chem. Soc. Journ. 1881, 23, 152. 3) Loc. cit.

lenzen gehen die Ansichten aus einander. Nach Kekulé's Hypothese ist jedes Kohlenstoffatom an seine Nachbarn abwechselnd mit zwei Valenzen und mit einer Valenz gebunden, wie es folgende Formel ausdrückt:



Nach einer neuen Formel, zuerst von Claus erwähnt, aber verworfen, dann von Ladenburg aufgestellt, ist jedes Kohlenstoffatom durch drei einfache Bindungen mit drei anderen Atomen verbunden, was man entweder durch ein Prisma oder durch einen sechseckigen Stern versinnlichen kann:





Für diese Formel sprechen viele Gründe, unter Andern auch die Verbrennungswärme des Benzols [1]), und sie wird deshalb auch von vielen Chemikern angenommen. In der Regel bezeichnet man aber schon der Einfachheit wegen das Benzol durch ein einfaches Sechseck, und seine Derivate durch Anfügung der betreffenden Gruppen an dessen Ecken, während die leeren Ecken mit Wasserstoff angefüllt zu denken sind.

Das Benzol ist in Wasser sehr wenig löslich, immerhin aber so weit, daß es ihm seinen Geruch mittheilt. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceten ꝛc. ist es leicht löslich. Seinerseits löst es Jod, Schwefel [2]), Phosphor (in der Wärme) und mit großer Leichtigkeit Fette, ätherische Oele, Harze ꝛc. Es ist leicht entzündlich, und giebt namentlich auch leicht brennbare Dämpfe, weshalb bei seiner Aufbewahrung in größeren Mengen Vorsicht zu beobachten ist. Es brennt dabei mit stark rußender Flamme. Wenn man Leuchtgas durch Benzol leitet, so wird dessen Leuchtkraft ungemein erhöht. Berthelot schreibt sogar die Leuchtkraft des (Pariser) Leuchtgases ganz wesentlich dem Benzol zu, welches es enthält, während man früher dafür die Körper der Aethylenreihe in Anspruch genommen

---

[1]) Thomson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1808.

[2]) Die bei höherer Temperatur sehr bedeutende Löslichkeit des Schwefels in Benzol und außerdem (auch schweren) Steinkohlentheerölen ist ausführlich untersucht von E. Pelouze jun. (Comp. rend. **68**, 1179; **69**, 56; Dingl. Journ. **193**, 152, 513; Wagner's Jahresb. 1869, 67).

hatte. Bestätigt wird dies durch Untersuchungen von Knublauch[1]) und wird jetzt wohl ziemlich allgemein als richtig angenommen. Selbst atmosphärische Luft, durch Benzol geleitet, giebt ein mit heller Farbe brennendes Gemisch, worauf gerade Mansfield (es war ja vor Entdeckung der Anilinfarben) seine Hauptshoffnungen auf eine industrielle Verwerthung des Benzols gründete. Eine quantitative Untersuchung der Leuchtkraft des Benzols, wenn es in Dampfform mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen gemischt ist, rührt von Frankland und Thorne[2]) her.

Die Veränderungen des Benzols beim Leiten durch glühende Röhren sind schon oben (S. 37) angeführt worden.

Concentrirte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur das Benzol nur sehr wenig an, weshalb man es durch Behandlung damit von seinen Verunreinigungen großentheils befreien kann (s. Cap. 10). In der Hitze jedoch entsteht Benzolmonosulfosäure, $C_6H_5 . SO_3H$, und bei sehr hoher Temperatur, oder noch leichter bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, Benzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Concentrirte Salpetersäure führt das Benzol in Nitrokörper (Mono- oder Dinitrobenzol) über, worauf seine Erkennung und Bestimmung und großentheils seine technische Verwendung beruht. Oxydirende Reagentien, wie Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Chromsäure &c., greifen es nur schwierig und unter Bildung complicirter Producte an. Chlor und Brom geben damit Additions- und Substitutionsproducte.

Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5 . CH_3$.

Syn. Methylbenzol. Es wurde entdeckt 1838 von Pelletier und Walter in den Condensationsproducten von der Harzgasbeleuchtung und „Retinaphte“ genannt. Später erhielt es Deville durch die trockne Destillation des Tolubalsams, woher sein Name stammt, den ihm Berzelius gegeben hat. Im Steinkohlentheer wurde es von Mansfield[3]) gefunden, und seitdem in vielen Mineralölen &c. Seine Bildung, zugleich mit den analogen Verbindungen, ist oben (S. 34) besprochen worden. Es wird in großen Mengen und, wenn man will, im Zustande ziemlich großer Reinheit in industriellem Maßstabe aus dem Steinkohlentheer erhalten, und findet eine sehr umfangreiche Anwendung, theils zur Darstellung von in Farbstoffe eingehenden Derivaten, theils als Auflösungsmittel. Im Zustande absoluter chemischer Reinheit ist es jedoch nur sehr schwer und umständlich herzustellen, weil ihm die Krystallisationsfähigkeit des Benzols abgeht.

Es kann der Theorie nach nur ein Toluol geben, und daß wirklich alle Toluole, aus ganz verschiedenen Quellen herstammend, identisch sind, ist von Berthelot[4]) und Rosenstiehl[5]) erwiesen worden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 240. [2]) Chem. News 37, 36, 72; Dingl. Journ. 228, 285. [3]) Chem. Soc. Quart. Joun. I, 244. [4]) Bull. Soc. chim. 1869, 11, 381. [5]) Ebendas. 11, 385.

Toluol ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ihr Siedpunkt ist nach Wilson bei 110°, nach Wilbrand und Beilstein 111°, nach Warren 110,3°. Es wird bei — 20° noch nicht fest. Sein specifisches Gewicht ist nach Warren bei 0° 0,8824, bei 15° 0,8720; nach Longuinine bei 0° 0,8841, bei 15° 0,8702; Letzterer giebt folgende Formel für sein Volum bei der Temperatur t, wenn dasjenige bei 0° = 1 ist:

$$V_t = 1 + 0{,}001028\, t + 0{,}000001779\, t^2.$$

Deville giebt seinen Brechungsindex = 1,4899 an.

Der Geruch des Toluols ist ein wenig verschieden von dem des Benzols. Es ist im Wasser so gut wie unlöslich, theilt ihm aber seinen Geruch mit; mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ꝛc. ist es mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette ꝛc. Entzündet brennt es mit heller, sehr stark rußender Flamme. Durch glühende Röhren geleitet giebt es Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren ꝛc.

Nach Berthelot besitzt das Toluol eine ähnliche Fähigkeit wie das Terpentinöl, den Sauerstoff activ zu machen; wenn man Toluol mit einer sehr verdünnten lauwarmen Lösung von Indigo in Gegenwart von Luft schüttelt, so tritt Entfärbung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Toluol in der Wärme bei längerem Schütteln; rauchende Schwefelsäure thut es viel schneller. Es bilden sich dabei zwei isomere Sulfosäuren. Salpetersäure von weniger als 1,42 specifischem Gewicht wirkt in der Kälte nicht auf Toluol; aber rauchende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, noch heftiger als auf Benzol, unter Bildung von Nitroproducten bis zum Trinitrotoluol. Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat) verwandeln es in Benzoësäure, aber nur schwierig und mit großem Verluste, so daß diese directe Oxydation bis jetzt kaum als technischer Proceß ausgeführt wird.

Xylole, $C_8H_{10} = C_6H_4\,(CH_3)_2$.

Syn. Dimethylbenzole. Das Xylol (d. h. ein Gemenge der Isomere) wurde 1850 von Cahours im rohen Holzgeist entdeckt. Im Steinkohlentheer wiesen es Ritthausen und Church nach. In letzter Zeit ist es von Friedel und Craffts synthetisch erhalten worden durch Behandlung von Benzol oder Toluol mit Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

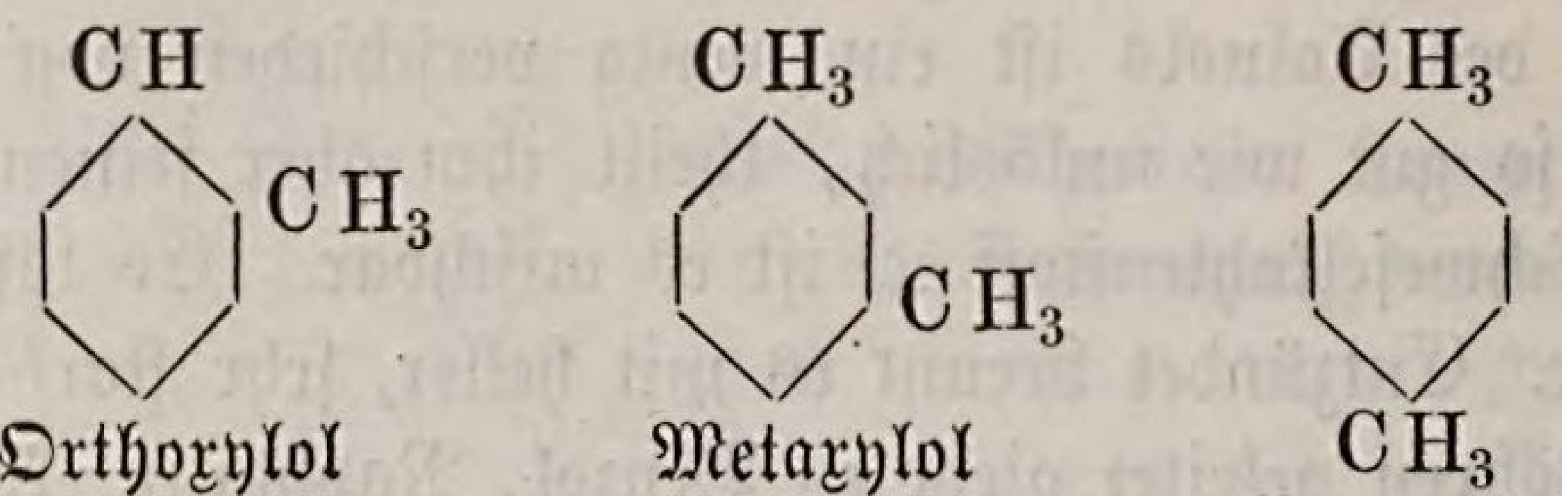
Das Xylol des Steinkohlentheers, selbst wenn es von seinen Homologen ganz befreit war, zeigte noch immer große Verschiedenheiten in seinen Eigenschaften in den Händen verschiedener Beobachter. In dem höchst gereinigten Zustande zeigt es einen Siedpunkt von 138 bis 140°, und bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,877. Sein Volum zwischen 0° und 100° wird nach Longuinine durch die Formel:

$$V_t = 1 + 0{,}0009506\, t + 0{,}000001632\, t^2$$

ermittelt. Wenn man Wasserdampf in Xylol einströmen läßt, so wird es davon mit fortgerissen. Der gemischte Dampf hat eine Temperatur von 91,5° und

enthält auf 100 Thle. Xylol 44 Thle. Wasser, unabhängig von der Form des Gefäßes und der Schnelligkeit der Destillation [1]).

Durch Fittig's Untersuchungen [2]) wurde es zuerst (1869) nachgewiesen, daß das Steinkohlentheerxylol kein einheitlicher Körper ist. Nach Fittig enthielte es 90 Proz. Metaxylol und 10 Proc. Paraxylol. O. Jacobsen [3]) hat jedoch auch Orthoxylol nachgewiesen, und schätzt das Verhältniß auf 70 bis 75 Metaxylol, 20 bis 25 Paraxylol und 10 bis 15 Orthoxylol; jedenfalls wird es in verschiedenen Theeren nicht ganz gleich bleiben.



Orthoxylol Metaxylol Paraxylol

Folgendes sind die Eigenschaften der einzelnen Xylole:

Orthoxylol: Farblose Flüssigkeit, deren angenehmer aromatischer Geruch verschieden von dem seiner beiden Isomeren ist. Siedpunkt 141 bis 143°, wird bei — 22° noch nicht fest. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

Metaxylol (Syn. Isoxylol). Siedpunkt 137 bis 138°. Ebenfalls löslich in concentrirter Schwefelsäure. Bildet den Hauptbestandtheil des Gemisches der Xylole im Theer.

Paraxylol schmilzt bei 15° und siedet bei 136 bis 137°. Hat (wie das vorige) einen eigenthümlichen, von dem des Benzols verschiedenen Geruch. Glinzer und Fittig geben das specifische Gewicht eines noch nicht völlig reinen Paraxylols = 0,8625 bei 18,5° an. Es wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme sehr wenig angegriffen, wohl aber von schwach rauchendem Vitriolöl, welches es unter Bildung einer Sulfosäure löst, die man durch Zusatz von etwas Wasser niederschlagen und durch Umkrystallisiren reinigen kann; durch trockne Destillation derselben kann man reines Paraxylol regeneriren. Zugleich giebt dies den Weg an, auf welchem man es isoliren kann. Die beiden anderen Isomeren, welche in der gewöhnlichen Schwefelsäure aufgelöst sind, werden nach Jacobsen in folgender Weise von einander getrennt. Die überschüssige Schwefelsäure wird möglichst durch kohlensauren Kalk entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuß von Natriumcarbonat versetzt und das Filtrat soweit eingedampft, daß beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von Salz stattfindet. Dieses ist orthoxylolsulfosaures Natron, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, während die Mutterlaugen metaxylolsulfosaures Natron enthalten. Aus diesen Salzen gewinnt man die entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch trockne Destillation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 195°. Uebrigens enthält das Theerxylol auch noch einen bisher noch nicht untersuchten paraffin-

---

[1]) Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1426. [2]) Ann. Chem. Pharm. 153, 265. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1009.

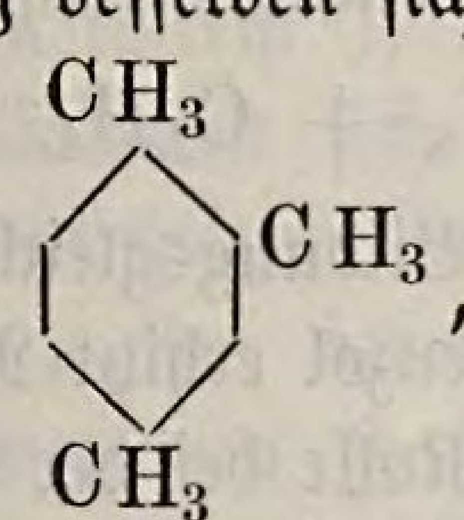
artigen Körper, welcher selbst nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unangegriffen bleibt.

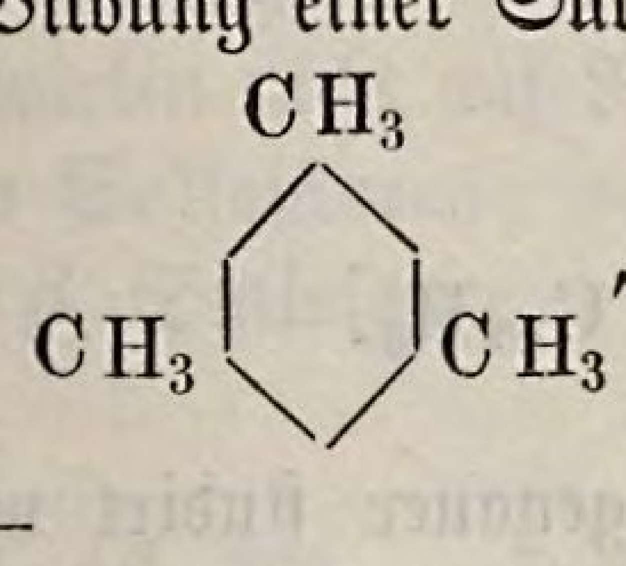
Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt im Theer selbst das Orthoxylol in viel größerer Menge vor, als sie von Jacobsen im Rohxylol des Handels gefunden worden ist. Dieses ist nämlich durch Rectification von Theerölen erhalten worden, welche mit concentrirter Schwefelsäure behandelt worden waren, bei welcher Gelegenheit ein großer Theil des so leicht angreifbaren Orthoxylols mit aufgelöst werden wird.

Trimethylbenzole, $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$.

Daß Körper der empirischen Formel C_9H_{12} im Steinkohlentheer vorkommen, ist schon 1848 von Mansfield (loc. cit.) gefunden worden; jedenfalls hatte er aber nur eine unreine Substanz vor sich. Er sowie die späteren Chemiker noch eine Reihe von Jahren lang glaubten es dabei mit einem einheitlichen Körper zu thun zu haben, der mit dem von Pelletier und Walter 1837 aus Harzöl erhaltenen Retinyl, oder dem von Gerhardt und Cahours aus Cuminsäure erhaltenen Cumol (Propylbenzol) identisch sei. Sehr häufig verwechselte man auch Xylole mit Cumol. Genauer zeigte dies Beilstein[1]), welcher die von den Homologen getrennte Substanz als Pseudocumol beschrieb. Schon Warren[2]) hatte sie im ähnlichen Zustande bei 169,8° siedend erhalten. Aber erst Fittig und seine Schüler[3]) bewiesen, daß das Beilstein'sche Pseudocumol ein Gemenge zweier Isomeren, beides Trimethylbenzole, sei, nämlich des jetzt speciell sogenannten Pseudocumols (1, 2, 4) und des Mesitylens (1, 3, 5). Daneben hat übrigens O. Jacobsen[4]) noch ein bei 170 bis 171° siedendes Paraffin von der Formel $C_{10}H_{22}$ nachgewiesen.

Die Reindarstellung beider Kohlenwasserstoffe ist namentlich von O. Jacobsen[5]) beschrieben worden, ist aber ein so umständlicher Prozeß, daß an eine technische Verwerthung desselben sicher nicht zu denken ist.

Pseudocumol, , siedet zwischen 165 und 166°. Sein Geruch ist verschieden von dem der niedrigeren Homologe. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, aber sehr wenig löslich in Eisessig (wie auch Mesitylen). Mit rauchender Schwefelsäure behandelt löst es sich (wie Mesitylen) unter Bildung einer Sulfosäure.

Mesitylen, , entdeckt von Kane[6]) durch Behandlung von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 32. [2]) Chem. News 12, 292. [3]) Ann. Chem. Pharm. 139, 184; 145, 137; 150, 257, 283, 292. [4]) Ann. d. Chem. 184, 179. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 256. [3]) Poggend. Ann. 44, 474.

Aceton mit Schwefelsäure, im Steinkohlentheeröl von Fittig. Siedpunkt 163° (Fittig); Geruch etwas knoblauchartig.

Ueber das Vorkommen von Additionsproducten der Benzolreihe im Theer s. oben S. 33.

Styrol, $C_8H_8 = C_6H_5 . CH = CH_2$.

Syn. Cinnamen, Phenyläthylen. Gewöhnlich aus dem Storax oder Perubalsam gewonnen; von Berthelot[1]) synthetisch durch Condensation von Acetylen bei der Erweichungstemperatur des Glases oder besser durch Leiten eines Gemisches von Benzol und Aethylen durch rothglühende, oder noch besser durch weißglühende Röhren erhalten:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_8H_8 + H_2.$$

Diese Reactionen erklären das Vorkommen des Styrols im Steinkohlentheer, worin es freilich nicht in erheblicher Menge vorkommt.

Farbloses bewegliches Oel, von starkem aromatischen Geruch, zugleich an den des Benzols und den des Naphtalens erinnernd. Bei —20° wird es noch nicht fest, siedet bei 145°, verflüchtigt sich aber schon rasch bei gewöhnlicher Temperatur, so daß es auf Papier keine bleibenden Fettflecken läßt. Specif. Gew. 0,876 bei 16°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Benzols völlig analog. Aetzkali ist ohne Wirkung darauf, rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Sulfosäure, gewöhnliche Schwefelsäure nur in ein festes Polymer, welches bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Chlor und Brom addiren sich direkt zu ihm. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung eines Nitrokörpers auf. In der Rothgluth spaltet es sich in Benzol und Acetylen:

$$C_8H_8 = C_6H_6 + C_2H_2$$

oder, wenn gemischt mit Wasserstoff, in Benzol und Aethylen:

$$C_8H_8 + H_2 = C_6H_6 + C_2H_4,$$

also die umgekehrte Reaction wie die seiner Bildungsgleichung. Mit Aethylen erhitzt giebt es Benzol und Naphtalin, mit Benzol erhitzt Naphtalin und Anthracen. Es spielt also vermuthlich eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser höheren Kohlenwasserstoffe und ist gerade darum nicht mehr in großer Menge im Theer vorhanden.

Styrolenhydrür, C_8H_{10}.

?

Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Entdeckt 1820 von Garden; zuerst genauer studirt von Laurent. Es entsteht durch die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen in unzähligen

[1]) Comp. rend. 63, 481, 518, 792, 834; 68, 327.

Fällen, aber erst bei ziemlich hohen Temperaturen, so daß Theere, welche bei sehr niederer Temperatur gewonnen werden, es gar nicht enthalten. Im Steinkohlentheer der Gasanstalten kommt es stets vor, aber in sehr wechselnder Menge; seitdem man in thönernen Retorten bei viel höherer Temperatur als früher in den gußeisernen Retorten arbeitet, ist seine Menge sehr gewachsen. Die Angabe von Calvert[1]), daß der Theer von Newcastler Kohle 58 Proc. Naphtalin enthalte, ist einfacher Unsinn. Für gewöhnlich dürfte ein Theer selten mehr als 5 bis höchstens 10 Proz. enthalten. Die Art seiner Bildung ist oben erklärt worden.

Es bildet im reinen Zustande weiße Krystallmassen, oder dünne, rhomboidale Blättchen; bei freiwilliger Verdunstung einer ätherischen Lösung erhält man monoklinische Prismen (Laurent). Es schmilzt bei 79°; sein Siedpunkt wird verschieden angegeben, nämlich von 212 bis 220°. Gewöhnlich nimmt man 217° als die richtigste Zahl an. Specif. Gew. bei 18° 1,158, bei 79,2° (seinem Schmelzpunkte) 0,9778. Geschmolzenes Naphtalin absorbirt nach Vohl[2]) eine große Menge Luft, welche es beim Erkalten wieder ausgiebt; sie sei viel sauerstoffreicher als die atmosphärische Luft.

Naphtalin verflüchtigt sich schon weit unter seinem Siedpunkte und läßt sich daher sowohl mit Wasserdämpfen als mit den Dämpfen leichter Theeröle destilliren; deshalb erscheint es stets in Gesellschaft der letzteren in den rohen Theerölen. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich langsam und verbreitet dabei einen durchdringenden Theergeruch, welcher lange an Kleidern ꝛc. haftet und die Motten sowie anderes Ungeziefer fernhalten soll. Nach Ballo (Dingl. Journ. 202, 377) sei dieser Geruch dem Naphtalin nicht eigenthümlich, sondern komme von einem Gehalte an Leukolinöl her, doch zeigt auch das reinste darstellbare Naphtalin ganz deutlich einen, wenn auch nicht so stechenden und unangenehmen Geruch. Sein Geschmack ist beißend. Es brennt mit sehr stark rußender Flamme; aber wenn sein Dampf in geringer Menge dem Leuchtgas beigemengt ist, so erhöht er dessen Leuchtkraft ganz bedeutend.

Es ist unlöslich in kaltem[3]), aber nicht ganz unlöslich in heißem Wasser, so daß letzteres beim Erkalten sich milchig trübt. Sehr löslich ist es in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Essigsäure. Namentlich ist es auch sehr löslich in Phenolen, aber bedeutend weniger in den schwereren indifferenten Theerölen. Im geschmolzenen Zustande löst es Phosphor, Schwefel, Indigo und einige Schwefelmetalle, welche beim Erkalten herauskrystallisiren. Nach v. Bechi[4]) lösen 100 Thle. absoluter Alkohol bei 15° 5,29 Thle., beim Siedpunkt beliebige Mengen Naphtalin; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle., bei 100° beliebig viel Naphtalin.

Die Alkalien wirken nicht auf Naphtalin. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit beim Erhitzen Sulfosäuren, und zwar unter 70° meist die α-Sulfosäure, bei 160° fast nur β-Sulfosäure. Dieses Verhalten ist sehr wichtig, weil die

---

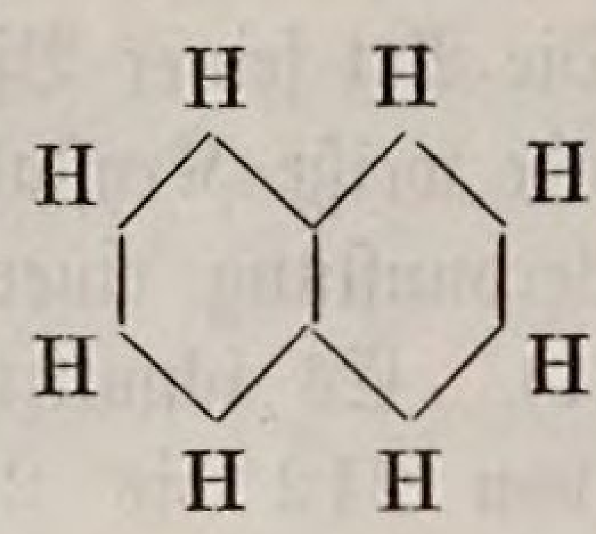
[1]) Compt. rend. 49, 262. [2]) Journ. f. pr. Chem. 102, 29.

[3]) Lupton (Chem. News 33, 90) bezweifelt dies, aber ohne positiven Gegenbeweis.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1978.

entsprechenden Naphtole nur aus den richtigen Sulfosäuren gemacht werden können. Chlor giebt damit sowohl Additions- als Substitutionsproducte; Salpetersäure Nitronaphtalin.

Die Constitution des Naphtalins ist namentlich durch die Arbeiten von Erlenmeyer[1]), und Gräbe[2]) vollständig aufgeklärt worden, und man nimmt allgemein an, daß dasselbe aus zwei mit zwei Kohlenstoffatomen an einander hängenden Benzolkernen bestehe:



Zur Nachweisung von Naphtalin in einem Destillationsproduct behandelt Vohl dieses mit rauchender Salpetersäure, setzt viel Wasser zu, wäscht die unlösliche Nitroverbindung aus und bringt sie in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Einfach-Schwefelkalium und 1 Thl. Aetzkali; bei Spuren von Naphtalin entsteht eine prächtig violett-blaue Lösung.

Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$.

Entdeckt von Berthelot[3]) als Product der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Naphtalin; kommt auch fertig gebildet im Steinkohlentheer vor.

Es ist eine wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruche, welche bei 200 bis 210° siedet. Sie wird von Brom heftig angegriffen und löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$,

kommt neben dem vorigen in geringer Menge vor und siedet gegen 190°. Seine anderen Eigenschaften ähneln denjenigen des vorigen Körpers.

β-Methylnaphtalin

nennt Reingruber[4]) einen Körper, welchen er in dem flüssig bleibenden, zwischen 220° und 270° übergehenden Theile des Steinkohlentheeröles fand. Es ist ein farbloses, blau fluorescirendes Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, welches bei 242 bis 243° siedet und bei — 18 bis — 20° zu einer festen, harten Masse krystallisirt. Mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 346. [2]) Zeitschr. f. Chem. (2) IV, 114. [3]) Bull. Soc. Chim. 1868, **9**, 287. [4]) Ann. Chem. **206**, 367.

Schwefelkohlenstoff, Eisessig ist es in allen Verhältnissen mischbar. Oxydationsmittel wirken lebhaft darauf ein und zerstören es vollständig unter Entwickelung von Kohlensäure.

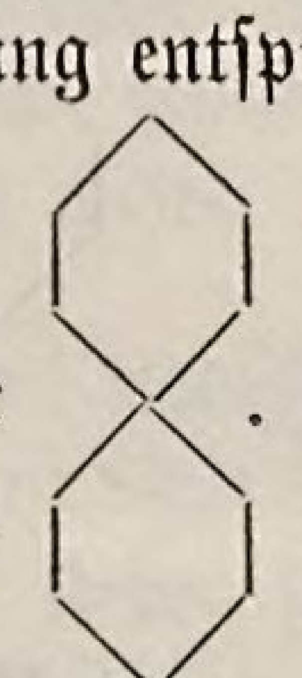
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$.

Findet sich in dem zwischen 270 und 300°, besonders zwischen 280 und 290° übergehenden Theile des Steinkohlentheers, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisirt; es kann durch Umkrystallisiren aus leichtem Theeröl oder Alkohol, oder durch vorsichtiges Sublimiren gereinigt werden [1]). Es schmilzt etwas über 100°, erstarrt aber erst bei 95° und siedet bei 285°. Aus Alkohol krystallisirt bildet es lange, farblose, glänzende Nadeln, aus schwerem Theeröl scheidet es sich in harten, brüchigen Krystallen ab. Sein Geruch ähnelt dem des Naphtalins. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol. Brom greift es leicht an, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure, deren Salze sämmtlich leicht löslich sind; concentrirte Salpetersäure nitrirt es. Seine Constitution ist: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$.

Acenaphtenhydrür, $C_{12}H_{12}$,

soll nach Berthelot neben dem vorigen im Theer vorkommen; es siedet bei 260°.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.

Entdeckt von Fittig 1862 [2]) und damals als „Phenyl" bezeichnet. Findet sich in der bei 220 bis 270° übergehenden Fraction des Steinkohlentheers [3]). Es schmilzt bei 70,5° und siedet bei 254°. In Alkohol und Aether ist es löslich und krystallisirt daraus in großen farblosen Blättern. Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken darauf unter Bildung entsprechender Derivate. Seine rationelle Formel ist unzweifelhaft: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ oder . Es steht in naher Beziehung zum Phenanthren.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$.

Syn. Diphenylenmethan. Von Berthelot [4]) aus dem Steinkohlentheer, von Gräbe, Fittig und Anderen synthetisch auf verschiedenen Wegen dargestellt;

---

[1]) Berthelot, Ann. ch. phys. [4] 12, 226. [2]) Ann. Chem. Pharm. 121, 361. [3]) Fittig und Büchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 22. [4]) Compt. rend. 65, 465.

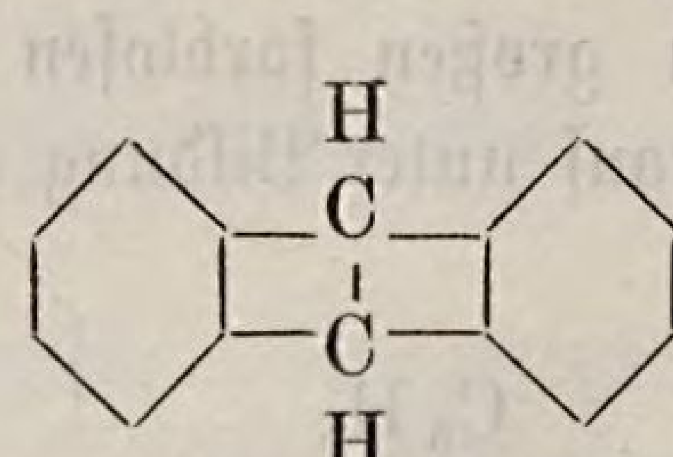
genauer untersucht von Barbier[1]). Es wird aus dem über 290° bis etwa 350° siedenden Antheile des Theers nach Abscheidung von Anthracen und Naphtalin durch fractionirte Destillation erhalten; der zwischen 295 und 310° siedende Antheil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ꝛc. gereinigt. Farblose, blättrige Krystalle mit violetter Fluorescenz, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 113°, siedet bei 295°, verflüchtigt sich aber schon mit Wasserdämpfen. Brom und Salpetersäure geben damit Derivate. Seine rationelle Formel ist

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2.$$

Es giebt eine Reihe von Isomeren dieser Formel[2]), welche wahrscheinlich zum Theil im Theer enthalten sind.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Entdeckt von Dumas und Laurent 1832 und als Paranaphtalin beschrieben; genauer untersucht von Fritzsche 1857, welcher ihn zuerst im Steinkohlentheer auffand. Bestätigt wurde dies durch die große Untersuchung von Anderson 1862. Synthetisch erhalten zuerst von Limpricht 1866[3]) aus Benzylchlorid, von Berthelot in demselben Jahre auf pyrogenetischem Wege aus einfacheren Kohlenwasserstoffen. Epochemachend ist in seiner Geschichte die Entdeckung von Gräbe und Liebermann (1868), daß es aus dem Alizarin durch Reduction mit Zinkstaub entsteht, und daß man aus ihm Alizarin synthetisch darstellen könne. Sie stellten auch die Structurformel des Anthracens fest, gaben ihm übrigens anfangs die jetzt allgemein dem Phenanthren zugeschriebene Formel. Jetzt wird ausnahmslos dem Anthracen folgende Formel gegeben:



oder einfacher

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C_6H_4,$$

d. h. zwei Benzolkerne, welche durch zwei noch einmal unter einander verbundene Kohlenstoffatome verkettet sind. Auch daß beide Bindestellen in der Orthostellung zu den Benzolkernen stehen, ist jetzt sicher erwiesen.

---

[1]) Compt. rend. 77, 442; 79, 1151. [2]) Vgl. bes. Carnelley, Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701; ferner Lunge und Steinkauler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1656. [3]) Ann. Chem. Pharm. 139, 308.

Seine Bildung aus anderen Kohlenwasserstoffen erhellt unter Anderen aus folgenden Gleichungen:

$$C_6H_6 + C_8H_8 = C_{14}H_{10} + 4H$$
Benzol Styrol

$$2C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 6H$$
Toluol

$$C_{10}H_8 + 2C_2H_2 = C_{14}H_{10} + 2H$$
Naphtalin Acetylen

Seine Gewinnung aus den höchst-siedenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie die Analyse des Rohanthracens, wird im sechsten Capitel ausführlich beschrieben werden. Die Gewinnung von chemisch-reinem Anthracen (welches keine Handelswaare bildet) ist keine leichte Aufgabe, wenn nicht über Aetzkali destillirtes Rohanthracen zur Verfügung steht. Aus diesem kann man allerdings durch einmaliges Waschen mit Schwefelkohlenstoff und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther und Benzol prachtvoll weiße Blättchen mit blauer Fluorescenz erhalten. Diese aus gewöhnlichem Rohanthracen darzustellen ist jedoch sehr schwierig. Am besten sublimirt man das Anthracen bei möglichst niedriger Temperatur und wäscht mit Aether, um die anhängenden gelben Farbstoffe zu lösen; oder man kann es in Benzol lösen und durch directes Sonnenlicht bleichen, in welchem Falle es jedoch immer etwas Para-Anthracen enthält. Am sichersten erhält man chemisch reines Anthracen durch Reduction seiner Derivate mit Zinkstaub [1]).

Das Anthracen erscheint im reinen Zustande in glänzendweißen Krystallblättchen (klinorhombische Prismen) mit violetter Fluorescenz. Es schmilzt bei 210° (Fritzsche, Berthelot) oder 213° (Gräbe und Liebermann). Um dieselbe Temperatur fängt es an zu sublimiren, mit scharfem, reizendem Geruche, und liefert kleine, glimmerartig glänzende Blättchen. Um 360° (jedenfalls etwas später als Phenanthren) siedet es und giebt ein gelbweißes, krystallinisches Destillat; ein nicht unerheblicher Theil zersetzt sich dabei.

Reines Anthracen ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, besser in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Siedender Alkohol und besonders die leichten Steinkohlentheeröle lösen es leichter. Ueber seine Löslichkeitsverhältnisse existiren genauere Angaben von Gessert [2]), wonach in der Kälte lösen:

100 Thle. Alkohol	. . . .	0,6 Thle. Anthracen,
100 „ Benzol	. . . .	0,9 „ „
100 „ Schwefelkohlenstoff	. . .	1,7 „ „

1) Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl., S. 12. 2) Dingl. pol. Journ. 196, 543.

Nach Versmann[1]) lösen bei 15°

100 Thle.	Alkohol, specif. Gew. 0,800,	0,591	Thle. Anthracen,
100 „	„ „ „ 0,825,	0,574	„ „
100 „	„ „ „ 0,830,	0,491	„ „
100 „	„ „ „ 0,835,	0,475	„ „
100 „	„ „ „ 0,840,	0,460	„ „
100 „	„ „ „ 0,850,	0,423	„ „
100 „	Aether	1,175	„ „
100 „	Chloroform	1,736	„ „
100 „	Schwefelkohlenstoff . .	1,478	„ „
100 „	Eisessig	0,444	„ „
100 „	Benzol	0,661	„ „
100 „	Petroleum	0,394	„ „

Nach G. v. Bechi (a. a. O.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 0,076, beim Siedp. 0,83 Thle. Anthracen,
100 „ Toluol . . „ 16,5° 0,92, bei 100° 12,94 „ „

Seine Lösung in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt setzt bald Krystalle von Paranthracen ab, welches den Einwirkungen der Lösungsmittel und concentrirter Säuren widersteht und bei 244° schmilzt, wobei es wieder in Anthracen übergeht. Gewöhnliche Schwefelsäure löst Anthracen bei gelindem Erwärmen mit grünlicher Farbe ohne Veränderung auf; bei stärkerer Erhitzung bilden sich Sulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure greift es äußerst heftig an. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon, Reductionsmittel in wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Salpetersäure giebt damit keinen Nitrokörper. Mit Pikrinsäure zusammen in Benzol aufgelöst giebt es rubinrothe Krystalle, welche bei 170° schmelzen, die durch Alkohol zersetzt werden. Mit Dinitroanthrachinon (Fritzsche's Reagens) giebt es glänzende rhomboidale violettrothe Tafeln; wenn es ein wenig verunreinigt ist sind die Tafeln blau, bei mehr Verunreinigungen hört die Reaction ganz auf[2]).

Anthracendihydür, $C_{14}H_{12}$.

Dargestellt von Gräbe und Liebermann[3]). Soll im Theer schon fertig gebildet vorkommen. Es krystallisirt in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Tafeln, schmilzt bei 106°, beginnt bei derselben Temperatur zu sublimiren und destillirt bei 305° ohne Zersetzung. Es verflüchtigt sich schon mit Wasser, bezw. mit Alkoholdämpfen. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher besonders bei erhöhter Temperatur hervortritt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich

---

[1]) Chem. News 30, 204. [2]) Fritzsche, Zeitschr. f. Chemie (2) 3, 289.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 187.

in Alkohol, Aether und Benzol. Im festen Zustande zeigt es keine Fluorescenz aber die Lösungen fluoresciren blau. Mit Pikrinsäure giebt es nicht, wie das Anthracen, eine Verbindung.

Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{16}$,

entsteht ähnlich wie das vorige. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 290°; seine äußere Form und Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich denen des Dihydrürs. Ein Tetrahydrür, welches man früher annahm, existirt nicht.

Monomethylanthracen, $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9 . CH_3$.

Entdeckt 1874 von Weiler[1]) und seitdem vielfach untersucht; kommt im Theer nur in kleiner Menge vor[2]). Krystallisirt aus warmem Alkohol in dünnen, sehr glänzenden, hellgelben Blättern; Schmelzpunkt 200° (Weiler, Fischer) oder 208 bis 210° (Wachendorff und Zincke); es sublimirt in grünlichen Blättchen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen. Pikrinsäure giebt damit eine ganz ähnliche Verbindung wie mit Anthracen. Laurent gab seinem „Paranaphtalin" dieselbe Formel ($C_{15}H_{12}$), doch da er jedenfalls keinen reinen Körper vor sich hatte, so ist darauf kein Gewicht zu legen.

Dimethylanthracen, $C_{16}H_{14} = C_{14}H_8 . (CH_3)_2$

ist von Van Dorp 1872[3]) synthetisch erhalten, aber bis jetzt noch nicht im Steinkohlentheer direct nachgewiesen worden. Aehnlich dem vorigen, Schmelzpunkt 224 bis 225°.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.

Dieses Isomer des Anthracens wurde gleichzeitig von Gräbe[4]) und von Fittig und Ostermeyer[5]) entdeckt. Es findet sich in der letzten Fraction der Steinkohlentheeröle als steter Begleiter des Anthracens; es macht einen bedeutenden Bestandtheil des Rohanthracens aus. Man erhält es aus dem Rohproduct durch viele fractionirte Krystallisationen mit Alkohol, in dem es leichter löslich ist, als das Anthracen; auch wird es als Nebenproduct bei der Reinigung des letzteren in den Fabriken gewonnen. Auch den niedrigeren Siedpunkt kann man zu seiner vorläufigen Trennung vom Anthracen benutzen; sein viel niedrigerer Schmelzpunkt gestattet es leicht, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1185. [2]) Japp und Schultz, ebendas. 1877, 1049. [3]) Ann. Chem. **169**, 207. [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 861. [5]) Ann. Chem. **146**, 361.

Phenanthren krystallisirt aus Alkohol, wenn rein, in völlig farblosen Blättchen, mit sehr schwacher blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 99 bis 100°, siedet gegen 340° und sublimirt in Blättern, schwieriger als Anthracen. Es löst sich bei 13,5° in 48 bis 50 Thln. Alkohol; leicht in heißem Alkohol, dann in Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung giebt es gelbrothe Nadeln, die bei 143 bis 145° schmelzen und in heißem Alkohol leicht ohne Zersetzung löslich sind. Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrophenanthren, Schwefelsäure bei 100° unter Bildung einer Sulfosäure.

Nach genaueren Bestimmungen von G. v. Bechi (l. c.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,08 Thle. Phenanthren,
100 „ Toluol bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° in allen Verhältnissen.

Die Structurformel des Phenanthrens wird jetzt allgemein =

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{array}$$

aufgefaßt, so daß es ein Diphenylderivat ist.

Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$.

Schmelzpunkt 115°. Ist von Zeidler[1]) in dem in Essigäther löslichen Theile des Rohanthracens aufgefunden worden, zugleich mit

Synanthren, $C_{14}H_{10}$.

(Schmelzpunkt 189 bis 195°.) Näheres über diese Körper ist noch nicht bekannt.

Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$.

Syn. Idryl. Entdeckt 1877 von Fittig und Gebhardt[2]). Steht wahrscheinlich in demselben Verhältniß zum Fluoren ($C_{13}H_{10}$), wie Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) zum Diphenyl ($C_{12}H_{10}$). Es findet sich neben Pyren in den höchst siedenden Antheilen des Theeres und läßt sich von Pyren nur durch viele Krystallisationen, am besten der Pikrinsäureverbindungen, aus Alkohol trennen. Es krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in breiten, glänzenden, großen Tafeln, aus concentrirter Lösung in dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 109°; darüber sublimirt es. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und siedendem Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure beim schwächeren Erwärmen mit grünlich blauer, bei steigender Temperatur mit blauer und zuletzt mit brauner Farbe. Mit Salpetersäure giebt es ein Trinitroproduct; mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung röthlich gelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und beim Kochen mit Wasser oder Uebergießen mit Ammoniak wieder zersetzt werden.

---

[1]) Wiener Anzeigen 1877, S. 1864; Chem. Centralbl. 1877, S. 566. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 2141.

Pyren, $C_{16}H_{10}$.

Entdeckt im Steinkohlentheer von Laurent 1837; doch ist vermuthlich sein Pyren noch ein Gemenge verschiedener Körper gewesen, während Gräbe 1870[1]) diesen Körper rein dargestellt hat. Man zieht die höher als das Anthracen siedenden Destillate mit Schwefelkohlenstoff aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und bringt darin mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen Niederschlag hervor, den man mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Ammoniak zersetzt. Das ausgeschiedene Pyren wird aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Lamellen, bei 142° (nach Hintz[2]) bei 148°) schmelzend, schwer sublimirend und erheblich über 360° siedend. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und heißem Alkohol. Nach G. v. Bechi (l. c.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol	bei 16°	1,37,	bei	78°	3,08 Thle. Pyren,
100 „ Toluol	„ 18°	16,54,	„	100°	sehr viel Pyren.

Giebt mit Salpetersäure Nitroproducte. Sein Pikrat bildet lange rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 222°, welche von siedendem Wasser nur langsam, von Alkalien sofort zersetzt werden. Gräbe sieht es für Phenylen-Naphtalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, an; man kann es auch als ein Diphenylderivat ansehen, in dem die beiden Benzolkerne noch einmal durch zwei CH-Gruppen verkettet sind:

$$\begin{array}{ccccc} CH & - & C_6H_3 & - & CH \\ \| & & | & & \| \\ CH & - & C_6H_3 & - & CH \end{array}.$$

Chrysen, $C_{18}H_{12}$.

Entdeckt von Robiquet und Colin 1817 bei der Destillation des Bernsteins, 1837 von Laurent im Steinkohlentheer; dann von vielen anderen Chemikern untersucht. Man erhält es in größeren Mengen, wenn man das Pech bis zu Kokes destillirt, in Mischung mit Pyren als gelbe, zähe bis pulverige Masse. Beim Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff bleibt es zurück und wird aus heißem Eisessig oder schwerem Theeröl umkrystallisirt. Letzteres und Terpentinöl sind überhaupt seine besten Lösungsmittel, während kalter Schwefelkohlenstoff nur Spuren löst.

Nach G. v. Bechi lösen

100 Thle. absoluter Alkohol	bei 16°	0,097,	bei	78°	0,17 Thle. Chrysen.
100 „ Toluol	„ 18°	0,24,	„	100°	5,39 „ „

Es bildet lockere, glänzend gelbe Krystallschüppchen (Rhombenoctaeder mit gerader Endfläche), deren Farbe jedoch nur auf einer hartnäckig anhaftenden Beimengung eines fremden Körpers (Chrysogen) beruht. Schmelzpunkt 245°; sublimirt ähnlich wie Anthracen; Siedpunkt dem des Schwefels sehr nahe liegend,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 285. [2]) Ber. d. deutsch. Ges. 1878, 2142.

aber nur unter theilweiser Zersetzung siedend. Giebt mit Pikrinsäure und Binitroanthrachenon Doppelverbindungen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit violetter Farbe; Salpetersäure giebt Nitroproducte. Man bemerke, daß es ein Glied in der stets um C_4H_2 wachsenden Reihe: Benzol-Naphtalin-Phenanthren-Chrysen-(Picen) ist; man kann es vielleicht als

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6 - CH \end{array}$$

auffassen.

Chrysogen

hat Fritzsche[1]) einen von ihm 1862 im Theer entdeckten Kohlenwasserstoff genannt, dessen orangerothe Farbe trotz seiner geringen Menge andere Körper (z. B. Chrysen) intensiv färbt. Seine Formel ist noch nicht festgestellt; er enthält über 94 Proc. C. Man isolirt ihn durch häufiges Krystallisiren aus leichtem Steinkohlentheeröl und Waschen mit Alkohol und Aether. 1 Thl. davon braucht zur Lösung 500 Thle. siedendes oder 2500 Thle. kaltes Benzol, 2000 Thle. siedenden oder 10 000 Thle. kalten Eisessig. Am besten erhält man ihn aus siedendem Alkohol in salmiakartig zusammengewachsenen gelben Blättern; die dünnsten Blättchen erscheinen rosa mit goldgrünem Schimmer. Schon $^1/_{3000}$ davon färbt, z. B. Naphtalin, intensiv gelb; aber am Sonnenlicht werden chrysogenhaltige Lösungen rasch gebleicht unter Bildung von farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 280 bis 290° unter theilweiser Zersetzung; in concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

Reten, $C_{18}H_{18}$.

Entdeckt 1837 von Fikentscher und Trommsdorff, im Theer von Krauß[2]), studirt besonders von Fritzsche[3]). Glänzende, salbenartige Schuppen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 98 bis 99°, wird bei 90 bis 95° wieder fest, siedet bei 350° ohne Veränderung, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig und im Wasserbade stark. Sinkt in kaltem Wasser unter, aber schwimmt auf heißem. Unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, in Aether und fetten oder flüchtigen Oelen. In der Rothgluth giebt es viel Anthracen.

Succisteren.

Kaum als bestimmtes chemisches Individuum, sondern als eine Mischung aufzufassen. Nach Pelletier und Walter soll es geruch- und geschmacklos sein, bei 160 bis 162° schmelzen und über 300° destilliren, und in Alkohol und Aether sehr wenig löslich sein. Die Analyse ergab 95,5 Proc. C. und 5 bis 6 Proc. H.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. (2) 2, 139. [2]) Ann. Chem. Pharm. 106, 391. [3]) Journ. prakt. Chem. 75, 281.

Picen (Parachrysen), $C_{22}H_{14}$.

Von Burg[1]) im Braunkohlentheer aufgefunden, aber sehr wahrscheinlich auch im schwersten Steinkohlentheeröl, und zwar identisch mit Rasenack's Parachrysen[2]). Dem Chrysen sehr ähnlich, aber noch schwerer löslich, nämlich nur in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform, am besten noch in den zwischen 150 bis 170° siedenden Steinkohlentheerölen. Schmilzt höher als irgend ein anderer Kohlenwasserstoff, nämlich 337 bis 339° C. uncorrigirt, 345° corrigirt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Ganz derselbe Körper wurde von Gräbe und Walter[3]) in einem Product aufgefunden, welches durch trockne Destillation des Rückstandes von der Rectification californischen Petroleums erhalten wird. Sie fanden dafür die Formel $C_{22}H_{14}$, wonach es ein Glied der S. 54 erwähnten, früher mit dem Chrysen abschließenden Reihe ist. Den Schmelzpunkt fanden sie 330 bis 335°, den Siedpunkt (mit Crafft's Luftthermometer bestimmt) 518 bis 520°. Auch der Siedpunkt überschreitet also den höchsten bisher bekannten von Kohlenwasserstoffen mit feststehender Formel.

Benzerythren, $C_{24}H_{18}$.

Entdeckt von Berthelot[4]), in reinem Zustande von Schultz[5]) dargestellt und als Triphenylbenzol bezeichnet. Schmilzt bei 307 bis 308°; kleine, weiße, glänzende, stark elektrische Blättchen. Schwer löslich in Alkohol oder selbst kochendem Eisessig, besser in heißem Benzol; in Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Bitumen.

Schlecht charakterisirte Kohlenwasserstoffe von höchst schwerer Schmelzbarkeit, welche man als Bestandtheile des Theerpechs annimmt. Carnelley[6]) unterscheidet zwei Bitumene, eines zwischen 427 bis 439° siedend, welches in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aether mäßig löslich ist, und eines über 439° übergehend, kaum löslich in Benzol, aber leichter in Schwefelkohlenstoff. Letzteres erweichte bei 190°, begann bei 220° zu schmelzen, war aber erst bei 320° völlig geschmolzen. Beides waren schwarze Massen von muschligem Bruch. Daß die von Carnelley gewonnenen Producte schon einheitliche Verbindungen gewesen seien, nimmt er augenscheinlich selbst nicht an.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1834. 2) Ebendas. 1873, 1401; Wagner's Jahresb. 1873, 813. 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 175. 4) Ann. chim. phys. (4) 9, 458. 5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 96. 6) Chem. Soc. Journ. p. 714.

Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser, H_2O.

Holzgeist (Methylalkohol), CH_4O.

Siedpunkt 63°; specif. Gewicht bei 0° 0,818, bei 20° 0,798. Kommt im Holztheer, namentlich im Holzessig vor; im Steinkohlentheer ist er nicht sicher nachgewiesen.

Weingeist (Aethylalkohol), C_2H_6O.

Siedpunkt 78,5; specif. Gewicht bei 0,8095 bei 0° oder 0,7939 bei 15½°. Soll nach Witt[1]) 2 Proc. des Rohbenzols ausmachen; auch Vincent und Delachanal[2]) fanden in solchem Aethylalkohol vor. Krämer[3]) bezweifelt dieses Vorkommen; möglicherweise ist die Schwierigkeit dadurch zu lösen, daß unter „Rohbenzol" das mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelte Destillat zu verstehen ist, in welchem sich aus dem im Theer jedenfalls stets aufgelösten Aethylen zuerst Aethylschwefelsäure und dann bei der Behandlung mit Natronlauge Alkohol bilden konnte[4]).

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Siedpunkt 119°. Specif. Gew. bei 15° 1,057. So wichtig ihr Vorkommen unter den trocknen Destillationsproducten des Holzes ist, so beschränkt oder geradezu unsicher ist es im Steinkohlentheer. Vincent und Delachanal (a. a. O.) fanden sie bei der Destillation des Rohbenzols mit Alkalien als Zersetzungsproduct von Cyanmethyl vor.

Phenol (Carbolsäure), C_6H_6O.

Syn. Phenylsäure, Phenylalkohol (Acide phénique). Entdeckt von Runge[5]), genauer untersucht zuerst von Laurent, dann von vielen anderen Chemikern. Es findet sich gerade im Steinkohlentheer viel reichlicher als in allen anderen Theersorten. Im reinen Zustande bildet es lange, weiße Krystallnadeln, welche bei 42,2° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 182° ohne Zersetzung sieden. Das gewöhnliche „reine" Phenol, welches noch Spuren von Kresol oder Wasser enthält, hat einen niedrigeren Schmelzpunkt,

---

[1]) Chem. Centralbl. 1878, 415. [2]) Compt. rend. 86, 340. [3]) Chem. Ind. 1878, 126.

[4]) Auch Watson Smith erklärt das Vorkommen von Alkohol in Benzol auf diese Weise. Er selbst konnte in Londoner Benzol durchaus keinen Alkohol nachweisen.

[5]) Poggend. Annal. 21, 69; 32, 308.

gewöhnlich 35,5°, und siedet erst bei 188°. Das von Adrieenz[1]) untersuchte und als besonders rein bezeichnete Phenol, welches bei 37,8° flüssig wurde, bei 34,3° wieder erstarrte und bei 183,3 bis 184,1° siedete, ist demnach noch nicht absolut rein gewesen. Das ganz reine (bei 42° schmelzende) Phenol ist weniger zerfließlich, als das bei 35° schmelzende, welches fast immer etwas Kresol enthält. An feuchter Luft absorbirt das Phenol jedenfalls Wasser, wobei sich sein Schmelzpunkt erniedrigt, indem sich ein Hydrat von der Formel C_6H_6O, H_2O, mit 16,07 Proc. Wasser, bildet, welches bei 17,2° schmilzt[2]). Dieses Hydrat ist wohl jedenfalls dasselbe, welches Calvert[3]) krystallisirt erhielt, indem er 4 Thle. Phenol mit 1 Thl. Wasser einer Temperatur von 4° aussetzte, dem er aber den Schmelzpunkt 16° und die Formel $2(C_6H_6O), H_2O$ giebt. Es fängt bei 100° an, Wasser zu verlieren, und kommt so allmälig auf den Siedpunkt des wasserfreien Phenols.

In sehr feuchter Luft absorbirt dieses Hydrat noch mehr Wasser und bleibt flüssig. Wenn man zu Phenol so lange Wasser zusetzt, als es sich damit mischt, so enthält die resultirende Flüssigkeit etwa 27 Proc. Wasser, was fast genau einem Hydrate, $C_6H_6O, 2H_2O$, entspricht, das 27,7 Proc. H_2O erfordert. Doch giebt diese Flüssigkeit schon beim Schütteln mit 4 Vol. Benzol das Phenol vollständig an dieses ab, mit Ausscheidung des Wassers (Allen).

Das specifische Gewicht des Phenols bei 18° ist 1,065. Seine Ausdehnung ist nach H. Kopp für die Temperatur t bei 760 mm Druck:

$$V_t = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}000001721\,t^2 - 0{,}0000000050408\,t^3.$$

Adrieenz (a. a. O.) giebt folgende Tabelle über das Volum des Phenols:

Temperatur	Specif. Gew.	Volum
40°	1,05433	1,01504
50°	1,04663	1,02259
60°	1,03804	1,03036
70°	1,02890	1,04028
80°	1,01950	1,04984
90°	1,01015	1,05951
100°	1,00116	1,06899

Trotz seiner Zerfließlichkeit ist das Phenol nicht sehr leicht löslich in Wasser, während es in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Glycerin ꝛc. in allen Verhältnissen löslich ist. Man giebt gewöhnlich an, daß 1 Thl. Phenol sich in 20 Thln. Wasser löse; manche Angaben enthalten sogar eine bedeutend höhere Ziffer für das Wasser; aber nach Allen (a. a. O.) löst sich die flüssige wässerige Carbolsäure in ihrem 11,1fachen Volum kaltem Wasser, entsprechend einer Löslichkeit von 1 Gewthl. reinem Phenol in 10,7 Thln. Wasser, oder einem Gehalt der gesättigten Lösung von 8,56 Proc. Nach Hamberg[4]) löst sich reinste

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 443. [2]) Allen, The Analyst III, 319.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1865, 66. [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 751.

Carbolsäure (Schmelzpunkt 40 bis 41°, Erstarrungspunkt 39°, Siedpunkt 180 bis 180,5°) bei 16 bis 17° in 15 Thln. Wasser, bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. zu einer klaren Flüssigkeit, die jedoch bei 17 bis 18° milchig wird. Die sonstigen Angaben über schwierigere Löslichkeit der Carbolsäure erklären sich daraus, daß eine Beimischung von Kresylsäure die Löslichkeit herabdrückt. Die wässerige Lösung röthet Lackmus nicht. Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform entziehen das Phenol seiner wässerigen Lösung. Kalte Petroleumessenz (Ligroin) löst es nur wenig (s. u.)

Der Geruch der Carbolsäure gleicht fast ganz dem des Holztheer-Kreosots, ist also intensiv rauchartig, übrigens bei sehr reinem Phenol (ebenso wie der Geschmack) schwächer als bei unreinem, so daß man ihn durch wenige Tropfen Geraniumöl maskiren kann, welches zugleich die Säure stets flüssig erhält. Ihr Geschmack ist beißend und zugleich süß; sie greift die Epidermis heftig ätzend an, indem sie dieselbe weiß färbt und sie verhärtet und einschrumpfen macht. Ihre Handhabung muß daher mit Vorsicht geschehen; Einreiben mit fettem Oel mindert den Schmerz und die bösen Folgen einer äußerlichen Aetzung mit Carbolsäure. Innerlich wirkt sie natürlich giftig und zwar einmal durch ihre ätzende Wirkung auf die Schleimhäute, zweitens durch ihre Eigenschaft, das Eiweiß zu coaguliren; sie scheint auf das System durch Paralyse der Nervencentren zu wirken. Nach Allen ist die Wirkung selbst einer momentanen Berührung von starker Säure mit einer größeren Oberfläche der unteren Körpertheile meist tödtlich, aber auf die Arme wirkt sie verhältnißmäßig wenig ein.

Die giftigen und coagulirenden Eigenschaften des Benzols äußern sich namentlich auch darin, daß es die Entwickelung niederer Organismen verhindert; hierdurch ist es eines der wichtigsten Mittel zur Verhinderung der Gährung und Fäulniß, zur Desinfection, zur Lister'schen Wundbehandlung rc. geworden, und verdankt seine technische Verwendung (abgesehen von seiner Verarbeitung zu Farbstoffen, zu Salicylsäure rc.) nur dieser Eigenschaft.

Nicht völlig reines Phenol röthig sich mehr oder weniger schnell, namentlich unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes; die Ursache hiervon ist nicht ganz sicher; vielleicht ist es die Bildung von Rosolsäure durch den Einfluß von Spuren von Mineralsäuren bei Gegenwart von Homologen und von Sauerstoff.

Charakteristische Reactionen sind folgende: Ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Phenol zu einer Lösung von 1 Thl. Molybdänsäure in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Färbung, welche bald in Violett übergeht. Erwärmen bis 50°, aber nicht darüber, ist dienlich. (Da diese Reaction auf Reduction der Molybdänsäure beruht, so werden sehr viele Körper störend darauf einwirken.) — Durch Eisenchlorid (Ueberschuß zu vermeiden!) kann man 1 Thl. Phenol in 3000 Thln. Wasser [1]) durch violette Färbung nachweisen; Neutralsalze sind aber oft störend. — 20 ccm einer Lösung von 1 Thl. Phenol in 5000 Wasser, gelinde erwärmt mit Ammoniak und Eau de Javelle (nicht im Ueberschuß) giebt eine bleibende dunkelblaue Färbung, welche durch Säuren

[1]) Nach Salkowski schon nicht mehr in 2000 Thln., nach Schaer (s. u.) in noch weniger.

roth wird[1]). — Verdünnte Lösungen von Phenol geben, wie Landolt 1871 nachwies, mit Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Tribromphenol, $C_6H_3Br_3O$; selbst eine nur $^1/_{60000}$ Thl. Phenol enthaltende Lösung noch nach 24 Stunden.

Eine sehr schöne Reaction auf alle Phenole ist die von Liebermann[2]) angegebene: Zu einer salpetrige Säure enthaltenden Schwefelsäure gesetzt, giebt es eine braune, dann grüne, zuletzt königsblaue Mischung, welche eine prachtvoll blaue Lösung in Alkalien giebt.

Eine Zusammenstellung vieler Reactionen auf Phenole, namentlich auch im Gegensatz zu Holzkreosot giebt Waller[3]).

Nach einer Untersuchung von Ed. Schaer[4]) sind Folgendes die Grenzen der Empfindlichkeit der wichtigsten Phenolreactionen (in wässerigen Lösungen des Phenols oder Destillation aus phenolhaltigen Flüssigkeiten).

1. Tribromphenol-Reaction (qualitativ). Die deutliche Fällung resp. Niederschlagsbildung bei Zusatz frischen Bromwassers tritt noch ein bei Verdünnung von 1 : 40 000 bis 50 000. Ueber diese Grenze hinaus ist noch deutliche Trübung wahrnehmbar bis zu Verdünnungen von 1 : 80 000. In den letzten Fällen nimmt die Trübung beim Stehen langsam die Form minimer krystallinischer Sedimente an (unter allmäliger Klärung der Flüssigkeit).

2. Mercuronitrat-Reaction. Bei Erwärmung von Phenollösungen mit ca. $^1/_2$ bis $^1/_3$ Vol. einer mäßig concentrirten (10- bis 15proc.) Lösung von Mercuronitrat reiner Beschaffenheit erscheint nach kurz dauernder Erhitzung auf den Kochpunkt eine rosarothe, stark verdünntem Blute ähnliche Färbung, die 1 bis 2 Stunden nachher am stärksten auftritt. Die Reaction ist sehr empfindlich, besitzt annähernd die Empfindlichkeit von Nr. 1 und hält längere Zeit an.

3. Die Ammon-Chlor- oder Ammon-Brom-Reaction. Mehr oder weniger intensiv indigblaue Färbung, wenn die Phenollösung zuerst mit wenig caustischem Ammoniak und daraufhin mit etwas frischem gesättigten Chlorwasser oder (besser und sicherer) mit Bromwasser versetzt wird. — Diese Reaction geht bis auf die Verdünnung von 1 : 10 000 und zeichnet sich durch außerordentliche Stabilität (beim Stehen an der offenen Luft) aus, d. h. sie bleibt viele Tage und Wochen unverändert.

4. Ferrisalz-Reaction. Die bei Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu phenolhaltigem Wasser eintretende blauviolette Färbung stellt die wenigst empfindliche Reaction dar und geht nicht mit Schärfe über Verdünnungen von 1 : 1000 bis 1 : 1500 hinaus; außerdem mit manchen anderen Körpern auftretend und somit nur als Controlreaction verwendbar.

---

[1]) Besondere Vorsichtsmaßregeln von Salkowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, 94. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 248. [3]) Chem. News 43, 150. [4]) Arch. d. Pharm. April 1881.

Die quantitative Bestimmung des Phenols wird im achten Capitel beschrieben werden.

Das Phenol ist der Typus einer ganzen Reihe von Körpern, welche gewissermaßen zwischen den Alkoholen und Säuren mitten inne stehen. Der ältere und in der Technik noch meist gebräuchliche Name „Carbolsäure“ wird deshalb in wissenschaftlichen Schriften kaum mehr gebraucht. Die Phenole bilden eine Classe für sich, nämlich die Abkömmlinge aromatischer Verbindungen, in denen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Hydroxylgruppe, OH, ersetzt sind. In dieser läßt sich der Wasserstoff leicht durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzen, ohne daß jedoch im Uebrigen die charakteristischen Merkmale einer Säure vorhanden wären.

Phenol löst sich daher viel leichter selbst in verdünnten Lösungen von Alkalien, als in Wasser, unter Bildung von leicht löslichen und krystallisirbaren Verbindungen, z. B. mit Kali, Natron, Ammoniak, welche man als „carbolsaures Natron“ oder als Phenolnatrium, $C_6H_5.ONa$, 2c. bezeichnet. Sehr beständig sind diese Verbindungen nicht; sie werden zwar nicht durch Verdünnen mit Wasser zersetzt, wohl aber beim Erhitzen im trocknen Zustande, wobei das Phenol wieder frei wird. Auch Aether und Alkohol lösen diese Verbindungen. Man kann daher die Phenole durch Behandlung der Theeröle mit wässerigen Alkalien von den indifferenten Oelen trennen; doch sind sie darin nicht gleich leicht löslich.

Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol unter Bildung von Sulfosäuren, und entfernt es so aus Theerölen, welche aber leicht ein wenig von der Sulfosäure zurückhalten. Salpetersäure giebt Nitroproducte, von denen eines technische Wichtigkeit besitzt, nämlich die Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei Gegenwart von Körpern, welche Methankohlenstoff liefern können, zugleich mit freien Mineralsäuren und Sauerstoff, entsteht Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$. Hierauf beruht die technische Darstellung des Corallins aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure, vielleicht aber auch die Rothfärbung des unreinen Phenols, wobei das Kresol, $C_6H_4.CH_3.OH$, den Methankohlenstoff durch seine Methylgruppe liefert.

Kresole, $C_7H_8O = C_6H_4(CH_3)(OH)$.

Syn. Oxytoluol, Kresylsäure. Es giebt drei Isomeren dieser Formel; der Steinkohlentheer scheint ein Gemenge derselben zu enthalten. Im reinen Zustande sind die drei Isomeren nur synthetisch darzustellen. Das Orthokresol (1,2) schmilzt bei 31° und siedet bei 185 bis 186°.

Das Parakresol (1,4) bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer löslich. Seine wässerige Lösung wird, ebenso wie diejenige des Metakresols, durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Das Metakresol (1,3) siedet bei 195 bis 200°; es ist eine dicke Flüssigkeit, die selbst bei — 80° nicht erstarrt.

Die käufliche Kresylsäure (das Gemisch von Isomeren) ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,044, ist noch bei — 18°

flüssig, viel weniger löslich in Wasser und Alkalien als Carbolsäure und hat einen höheren Siedpunkt, etwa 185 bis 203°. Mit Eisenchlorid giebt sie dieselbe Reaction wie Carbolsäure; gegen starke Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich auch ähnlich, wird aber heftiger angegriffen. Mit Brom giebt sie eine ähnliche Verbindung wie Phenol, nämlich $C_6HBr_3(CH_3)(OH)$, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Ihre antiseptischen Eigenschaften sind noch stärker als diejenigen der Carbolsäure.

Allen hat folgende Tabelle über den Unterschied zwischen Carbolsäure (Calvert's Nr. 1) und Kresylsäure (aus Calvert's Nr. 5 durch Fractioniren erhalten) aufgestellt:

	Carbolsäure	Kresylsäure
Schmelzpunkt	Bei gewöhnlicher Temperatur fest; durch Wasserzusatz verflüssigt; sowohl die reine als die hydratische Säure durch Kältemischung erstarrend	Flüssig; weder die reine noch die hydratische Säure durch Kältemischungen erstarrend.
Siedpunkt	182°.	198 bis 203°.
Löslichkeit der hydratischen Säure in kaltem Wasser	1 Vol. auf 11 Vol. Wasser.	1 Vol. auf 29 Vol. Wasser.
Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit von 0,880 specif. Gew.	Leicht und vollkommen löslich in gleichem Volum; Lösung nicht getrübt durch Zusatz von weniger als $1^1/_2$ Vol. Wasser. NB. Ein Theil Carbolsäure + 3 Kresylsäure lösen sich im gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit, werden aber durch wenige Tropfen Wasser wieder ausgeschieden.	Fast unlöslich; verlangt fast 16 Volumina und bildet dann krystallinische Schuppen.
Reaction mit einer Lösung von 6 Thln. NaOH in 94 Thln. Wasser.	Vollständig löslich in gleichem Volum; Zusatz von mehr Natronlauge, bis zu 6 Vol., verursacht keine Aenderung.	Unlöslich in kleinen Mengen. Bei großem Ueberschuß verschwindet sie und es bilden sich krystallinische Schuppen.
Reaction mit einer Lösung von 9 Thln. NaOH in 91 Thln. Wasser.	Leicht und vollständig löslich. Bei Zusatz von 7 Vol. Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, wird aber durch 8 Vol. Wasser niedergeschlagen. Löslich in 2 Vol. der Natronlauge, und nicht niedergeschlagen durch einen geringeren Ueberschuß als 5 bis 6 Vol.	Löslich in gleichem Volum, aber durch wenige Tropfen Wasser niedergeschlagen. Wenn man ein gleiches Volum Wasser zusetzt, trennt sich das ursprüngliche Volum ab. Die Lösung in Natronlauge wird wieder niedergeschlagen, wenn man $3^1/_2$ Vol. Natronlauge zusetzt.
Reaction mit Petroleum-Essenz (Ligroin)	Absolute Säure mischt sich in jedem Verhältniß mit heißem Ligroin, aber nur	Absolute Säure mischbar mit Ligroin in allen Verhältnissen. Keine Abscheidung von

	Carbolsäure	Kresylsäure
Reaction mit Petroleum-Essenz (Ligroin).	mit $1/2$ Vol. kaltem Ligroin, durch Ueberschuß wieder niedergeschlagen. Mit 3 Vol. Ligroin Volumen unverändert; die oberste Schicht enthält Carbolsäure, welche bei plötzlicher Abkühlung in einer Kältemischung herauskrystallisirt.	Krystallen oder Flüssigkeit bewirkt durch plötzliche Abkühlung in 3 Vol. Ligroin.
Verhalten zu Glycerin von 1,258 specif. Gew.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Volum Carbolsäure und 1 Vol. Glycerin wird durch 3 Vol. Wasser nicht niedergeschlagen; bei Gegenwart von 25 Proc. Kresol sind jedoch 2 Vol. Wasser ein Maximum.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Vol. Kresol, gemischt mit 1 Vol. Glycerin, wird durch 1 Vol. Wasser vollkommen niedergeschlagen.

Hiernach ist die Kresylsäure schwerer löslich als Carbolsäure in Wasser, Ammoniak, Glycerin und Natronlauge, aber leichter löslich in Ligroin. Hierdurch kann man die Gegenwart erheblicher Mengen von Kresylsäure in Carbolsäure entdecken, aber an eine Benutzung dieser Reactionen zur quantitativen Bestimmung dieser Körper ist nicht zu denken. Eine approximative Bestimmung dieser Art wird im siebenten Capitel gegeben werden.

Xylenole (Xenole), $C_8H_{10}O = C_6H_3(CH_3)_2(OH)$.

Der Theorie nach kann es sechs geben, von denen bis jetzt vier bekannt sind. Im Steinkohlentheer kommen vermuthlich mehrere derselben vor; auch das sogenannte Phlorol aus Buchenholztheer (Siedpunkt 220°) ist wohl ein Gemisch von solchen[1]).

Die synthetisch erhaltenen reinen Körper sind:

Orthoxenol (1, 2, 4) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Schmilzt bei 61° und siedet bei 225°. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus 8- bis 10proc. Alkohol in orthorhombischen Octaedern, giebt ein lösliches Natronsalz in dünnen Nadeln.

Metaxenol I. (1, 2, 3) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{3}{C}H_3)$. Lange Nadeln oder Platten; schmilzt bei 74,5° und siedet bei 211 bis 212° (Jacobsen) oder bei 73° resp. 216° (Fittig und Hoogewerf).

---

[1]) Vgl. Marasse, Ann. Chem. Pharm. 152, 75.

Metaxenol II. (1, 3, 4) = $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0362 specif. Gew. bei 0°; wird in der Kälte nicht fest, siedet bei 211,5°, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün, die wässerige blau gefärbt, während die anderen Xylenole mit Eisenchlorid keine Reaction geben.

Paraxenol (1, 3, 4) = $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)\overset{4}{C}H_3)$. Farblose Krystalle, dem Metaxenol I. sehr ähnlich; Schmelzpunkt 74,5 bis 75°, Siedpunkt 211,5 bis 213,5°, specif. Gew. bei 18° 0,9709. Löslichkeit wie das obige.

Man kennt noch höhere Phenole der Formeln $C_9H_{11}.OH$ (Mesitylol, Siedpunkt 220°, und Pseudocumenol, Siedpunkt 240°) und $C_{10}H_{13}.OH$ (Thymol, Siedpunkt 230°, und Carvacrol, Siedpunkt 233 bis 235°), deren Vorhandensein im Steinkohlentheer aber nicht nachgewiesen ist.

Auch die zweiwerthigen Phenole (Oxyphenole) sind im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen, während sie im Holztheer mit ihren Aethern eine Hauptrolle spielen, namentlich das Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, und Homobrenzcatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, sowie der Methylester des ersteren (das Guajacol) und des letzteren (das Kreosol).

Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

Syn. Aurin. Wurde 1834 von Runge im Theer entdeckt[1]) und später fast gleichzeitig (1859) von Persoz[2]) und von Kolbe und Schmitt[3]) synthetisch (im sehr stark verunreinigten Zustande) aus Phenol durch Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt. Sie ist seitdem Gegenstand der Untersuchungen von Seiten einer Menge hervorragender Chemiker gewesen; ihre Constitution und selbst ihre genaue Formel wurde aber erst 1878 endgültig festgestellt, zu gleicher Zeit von E. und O. Fischer und von Gräbe und Caro. Man giebt jetzt allgemein der aus Phenol bereiteten Rosolsäure, welche wohl dieselbe wie die im Theer vorkommende ist[4]), die Formel $C_{19}H_{14}O_3$, oder aufgelöst:

$$\begin{array}{l} C_6H_4O - \\ \llcorner\!\!-\!\!-\!\!-\; O - \end{array} C \begin{array}{l} - C_6H_4OH \\ - C_6H_4OH' \end{array}$$

d. h. ein Derivat des Triphenylmethans, in welchem drei Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt und aus dem zugleich ein Molecül Wasser ausgetreten ist. Sie entsteht daher, wenn drei Phenolreste sich an ein Kohlenstoffatom der fetten Serie (Methankohlenstoff) anlagern können, und bildet in der That ein inneres Anhydrid des Trioxytriphenylmethancarbinols. Man nimmt jetzt wohl

---

1) Pogg. Ann. **31**, 65, 512; **32**, 308, 323.

2) Franz. Patent 54 910, vom 21. Juli 1861.

3) Ann. Chem. Pharm. **119**, 119, 169.

4) Gräbe u. Caro schlagen vor, für diese Säure den Namen „Aurin" anzunehmen und den Namen „Rosolsäure" für das höhere Homolog, das aus Rosanilin entsteht, zu reserviren; doch ist dies kaum allgemein acceptirt.

allgemein an, daß ihre Bildung aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure darauf beruht, daß die Schwefelsäure aus der Oxalsäure Kohlensäure frei macht, welche im status nascendi ihren Sauerstoff zur Oxydation von 4 H der Phenole abgiebt und durch den Kohlenstoff die Reste verkettet:

$$3\,C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

(Die bei der Bildung des Corallins, d. i. des rohen Reactionsproductes, vor sich gehenden Nebenreactionen sollen hier unberührt bleiben.)

Es ist schon oben (S. 60) darauf hingewiesen worden, daß die Bedingungen für die Bildung von Rosolsäure gegeben sind, wenn außer Phenol selbst noch dessen höhere Homologe, die ja den Methylrest CH_3 enthalten, zugegen sind und Mineralsäuren darauf wirken können, welche Wasser abspalten, wobei jedoch eine Oxydationswirkung mit ins Spiel kommen muß:

$$2\,C_6H_6O + C_7H_8O + 3\,O = C_{19}H_{14}O_3 + 3\,H_2O.$$

Dies könnte es vielleicht erklären, warum die Rothfärbung des Phenols nur unter Mitwirkung der Luft vor sich geht, ebenso wie diejenige des nicht ganz reinen Naphtalins, das jedenfalls noch etwas unverändertes Phenol enthält.

Es wäre daher möglich, daß die von Runge im Theer gefundene Rosolsäure sich erst bei der Behandlung der Producte mit seinen Reagentien gebildet hat. (Ob die Mineralsäure absolut nothwendig ist, steht noch nicht fest.) Er erhielt sie durch Erschöpfung der Rückstände von der Destillation des Phenols mit Wasser, Auflösen in $^1/_3$ ihres Gewichts Alkohol und Vermischen mit Kalk. Dabei erhält man eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk und einen braunen Niederschlag von brunolsaurem Kalk. Aus ersterer wird durch Essigsäure die Rosolsäure niedergeschlagen und durch mehrmaliges Wiederauflösen in Kalk und Fällen mit Essigsäure, bis sich kein brunolsaurer Kalk mehr abscheidet, gereinigt. Man bekommt schließlich durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen eine harte, glasige, orangerothe Masse, deren werthvolle Eigenschaften als Farbstoff Runge schon lebhaft hervorhob, obwohl sie erst eine Generation später praktisch verwendet wurden.

Daß in der That ein Oxydationsproceß hier vor sich geht, beweist der Umstand, daß man durch langsames Erhitzen der schweren Theeröle mit Kalk in Gegenwart von Luft die Ausbeute an Rosolsäure sehr steigern kann (Tschelnitz[1]). Noch weiter ging Angus Smith[2]), welcher direct Phenol, Aetzkali und Mangansuperoxyd zusammen erhitzte.

Brunolsäure (?).

So nannte Runge die im vorigen Artikel beschriebene Säure, welche er aus dem braunen, von der Lösung des rosolsauren Kalkes abfiltrirten Niederschlage abscheiden konnte. Es war eine asphaltähnliche, glasige Masse, jedenfalls ein Gemenge verschiedener Körper, kein chemisches Individuum.

---

1) Wiener Akad. Ber. Januar 1858, 23, 169. 2) Chem. Gazette 1858, Nr. 25; Poggend. Ann. 131, 150.

Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff, H_2S,
Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$,
Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $(NH_4)NCS$,
Schweflige Säure, SO_2,

kommen jedenfalls im Theer vor, da sie regelmäßige Bestandtheile des Ammoniakwassers bilden (vgl. Cap. 11).

Schwefelkohlenstoff, CS_2,

ist von Vincent und Delachanal[1]) in den leichtest siedenden Theilen des Rohbenzols aufgefunden worden, war auch schon früher darin vermuthet worden, da er ja regelmäßig im Leuchtgase auftritt. Specif. Gew. 1,272. Siedpunkt 47°. Watson Smith hat ihn ebenfalls, und zwar bis zu 6 Proc., im Rohbenzol aus Londoner Gastheer gefunden.

Kohlenoxysulfid, COS,

ist zwar im Theer noch nicht direct nachgewiesen worden, dürfte aber jedenfalls darin aufgelöst vorkommen, da die Bedingungen zu seiner Bildung gegeben sind. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Kohlensäure und ein wenig an Schwefelwasserstoff erinnert, von sehr schwach saurer Reaction. Es ist höchst leicht entzündlich und giebt bei genügendem Sauerstoffzutritt Kohlensäure und schweflige Säure, bei beschränktem Sauerstoffzutritt oder bei Abkühlung nur Kohlensäure und Schwefel: $COS + O = CO_2 + S$.

Mercaptane

oder ähnliche schweflige Körper von üblem Geruche finden sich jedenfalls im Theer vor. Auch das Alliol, von dem Mansfield in 50 l Theer 30 bis 40 g erhalten haben wollte (Siedpunkt 70 bis 80°), ist vielleicht ein Gemenge solcher Körper, obwohl man auch an Schwefelkohlenstoff und andere Körper denken könnte. Vohl[2]) hat unter 80° siedende schwefelhaltige Körper im Rohbenzol aufgefunden.

Methylmercaptan, $CH_3.SH$	siedet bei 20°,	
Schwefelmethyl, $(CH_3)_2S$	„ „ 41°,	specif. Gew. 0,845,
Aethylmercaptan, $C_2H_5.SH$	„ „ 36°,	„ „ 0,831,
Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$	„ „ 91°,	„ „ 0,825 ꝛc.

[1]) Compt. rend. 86, 340. [2]) Dingl. Journ. 168, 49.

Freier Schwefel

ist von Kehlstadt[1]) in den Destillaten vom Steinkohlentheer aufgefunden worden. Derselbe ist wohl aus SO_2 und H_2S unter Mitwirkung des Wassers entstanden.

Stickstoffhaltige Körper.

A. Basische.

Ammoniak, NH_3,

ist schon erwähnt als Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. Es kommt namentlich auch als kohlensaures Ammoniak vor und bildet den wesentlichsten Bestandtheil des Gaswassers. Farbloses Gas von dem bekannten stechenden Geruche, specif. Gew. 0,5888 (1 l bei 0° und 760 mm Druck wiegt 0,7635); verdichtet sich bei — 40° zu einer Flüssigkeit, welche bei — 70° erstarrt. Seine leichte Löslichkeit in Wasser, die stark basischen Eigenschaften dieser Lösung &c. sind allgemein bekannt. Genaueres im 11. Capitel.

Substituirte Ammoniake

der Fettreihe kommen wahrscheinlich im Ammoniakwasser und daher auch im Theer stets vor. Es seien hier nur die Siedpunkte &c. der unteren Glieder angegeben.

Methylamin, $NH_2(CH_3)$. Gas. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 12° 1040 Vol. davon; brennbar, Geruch fischartig und ammoniakalisch.

Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, siedet bei 8 bis 9°; leicht löslich in Wasser. Geruch stark ammoniakalisch.

Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, siedet bei 9,3°, leicht löslich in Wasser. Geruch nach Ammoniak und Heringslake, in welcher er reichlich vorkommt.

Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, siedet bei 18,7°; leicht löslich.

Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$. Siedpunkt 57,5°, leicht löslich.

Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$. Siedpunkt 91°, schwer löslich in Wasser.

Die höheren Glieder und äußerst zahlreichen gemischten Amine können hier nicht berührt werden.

Cespitin, $C_5H_{13}N$,

ist eine Base von unbekannter Constitution, isomer dem Amylamin (welches gleichen Siedpunkt hat). Gefunden von Church und Owen. Siedpunkt 95°. Farbloses Oel von starkem, aber weniger unangenehmem Geruch als Amylamin;

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1345.

leicht löslich in Wasser, aber nicht in concentrirter Natronlauge. Leichter als Wasser. Church und Owen vermuthen darin ein dreiwerthiges Radical $(C_5 H_{13})'''$.

Anilin, $C_6 H_5 . NH_2$.

Syn. Phenylamin, Amidobenzol ꝛc. Entdeckt 1826 von Unverdorben, im Steinkohlentheer 1834 von Runge (von ihm als Kyanol bezeichnet). Wasserhelle, aber sehr leicht gelb, dann roth oder braun werdende Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Erstarrt bei — 8° (nach anderen noch nicht bei — 20°) und siedet bei 182°; der Dampf ist brennbar. Specifisches Gewicht bei 16° 1,020. Es besitzt giftige Eigenschaften, namentlich für kleinere Thiere. Wasser löst etwa 2 Proc. davon, und es nimmt selbst etwas Wasser auf. In Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen ꝛc. ist es leicht löslich. Es löst Schwefel, Phosphor, Campher, Colophonium reichlich auf. Die wässerige Lösung besitzt nur schwach alkalische Eigenschaften und bläut nicht einmal Lackmuspapier, aber in der Hitze treibt es Ammoniak aus dessen Salzen aus, während es in der Kälte von Ammoniak aus seinen eigenen Salzen ausgeschieden wird. Sehr charakteristisch sind seine Reactionen mit Chlorkalk (violett) und mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (blau). Seine wässerigen Lösungen scheiden aus den Salzen des Eisens (Oxyduls und Oxyds), Zinks und Aluminiums die Base ab. Mit den Mineralsäuren bildet es leicht in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche leicht krystallisiren. Im ganz reinen Zustande sind diese weiß, röthen sich aber leicht an der Luft und nehmen einen schwachen Geruch an.

So wichtig das Anilin ist, wenn es aus dem Steinkohlentheerbenzol durch Nitrobenzol hindurch synthetisch gewonnen wird, um die Basis einer enormen Farbstoffindustrie abzugeben, so wenig bedeutend ist sein directes Vorkommen im Theer. Hier stellt es nur eine Verunreinigung der Kohlenwasserstoffe vor, welche durch Waschen mit Säure entfernt werden muß; auch ist wohl kaum daran zu denken, die unbedeutende Menge, welche davon im Theer vorkommt, mit Gewinn zu extrahiren.

Nach Watson Smith[1]) kommt Anilin in allen Destillaten des Steinkohlentheers vor, am meisten jedoch (wie man von vornherein, nach seinem Siedpunkt, annehmen wird) in dem „Leichtöl“ von 0,900 bis 1,000 specif. Gew.

Die Homologen des Anilins (Toluidine ꝛc.) sind bisher nicht als directe Bestandtheile des Steinkohlentheers nachgewiesen worden.

Pyridinreihe.

Umfaßt eine Anzahl basischer Körper von der Formel $C_n H_{2n-5} N$, vom Pyridin bis zum Viridin. Ihre Constitution ist bis jetzt noch nicht völlig sicher bekannt; sie sind Isomere der Anilinreihe. Sie sind sehr beständig, namentlich

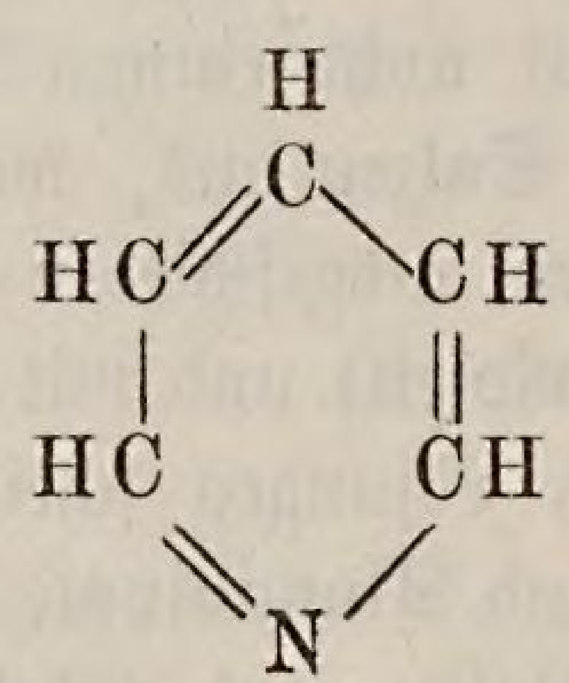
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1874, 853.

auch gegen Oxydationsmittel. Sie kommen hauptsächlich in dem Theile des rohen Steinkohlentheeröles vor, welcher ein specifisches Gewicht von 0,990 bis 0,900 besitzt. Ihre neueste Untersuchung rührt von A. W. Hofmann her[1]).

Pyridin, C_5H_5N.

Entdeckt von Anderson im Knochentheer, von Greville Williams im Steinkohlentheer. Seine synthetische Darstellung ist noch nicht mit Sicherheit gelungen. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch. Siedpunkt 116,7° (Anderson) oder 115° (Thenius); specif. Gew. bei 0° 0,9858. Mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, wird von Kali oder Natron wieder ausgeschieden. Bläut rothen Lackmus, giebt weiße Dämpfe mit Salzsäure, fällt in der Kälte Zink-, Eisen-, Thonerde-, Mangansalze. Widersteht der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Chromsäure. Es bildet mit den Säuren beständige und in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, welche sich bei 100° abdampfen lassen und an der Luft kaum braun werden. Am wahrscheinlichsten ist seine Formel:



Picolin, C_6H_7N.

Syn. Odorin; isomer mit Anilin. Entdeckt von Unverdorben im Knochenöl, von Anderson im Steinkohlentheer. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Siedpunkt 135°; specif. Gew. bei 0° 0,9613 (Anderson), bei 22° 0,933 (Thenius). Löslichkeit, basische Eigenschaften und Salze, denen des Pyridins ganz ähnlich.

Lutidin, C_7H_9N.

Farbloses, wenig aromatisch riechendes Oel. Siedpunkt 154,5°. Löslich in 3 bis 4 Thln. Wasser; wird beim Erwärmen aus dieser Lösung zum Theil wieder abgeschieden. Specif. Gew. bei 0° 0,9467.

Collidin, $C_8H_{10}N$.

Farblose, gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedpunkt 179°; fast unlöslich in Wasser; specif. Gew. bei 0° 0,921.

Parvolin, $C_9H_{13}N$.

Dieses sowie die drei folgenden Glieder ist sehr wenig bekannt. Siedpunkt 188°, specif. Gew. 0,966.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1497.

Coridin, $C_{10}H_{15}N$.

Entdeckt von Thenius. Farblose Flüssigkeit von schwach lederartigem Geruch; siedet bei 211°, wird bei — 17° noch nicht fest; specif. Gew. (bei 22°) 0,974. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether ꝛc. Giebt krystallinische Salze.

Rubidin, $C_{11}H_{17}N$.

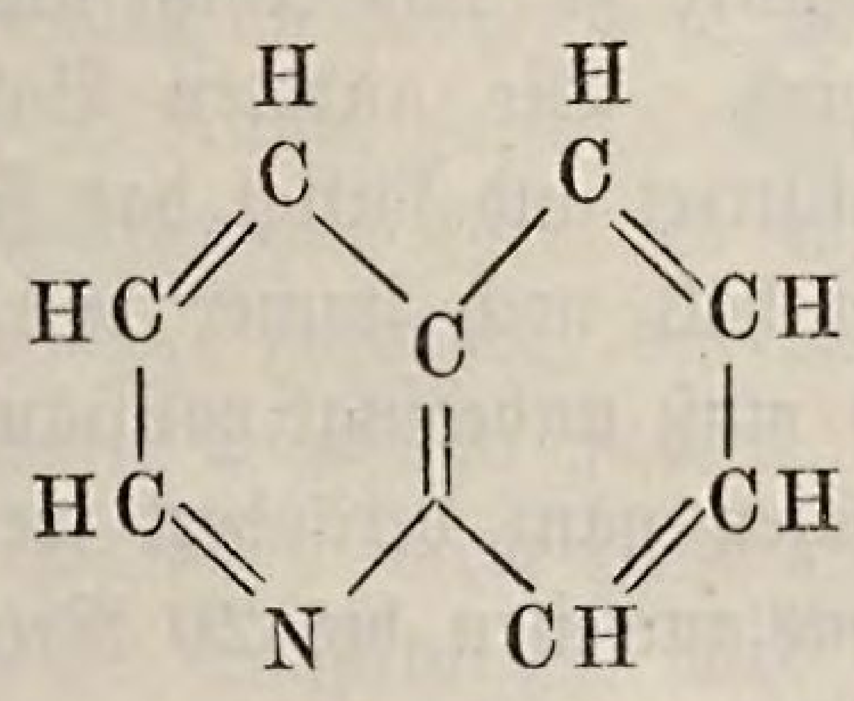
Entdeckt von Thenius. Farbloses Oel von schwachem Geruch, Siedpunkt 230°, wird bei — 17° dick; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether ꝛc. Specif. Gew. bei 22° 1,017. Es fällt noch einige Oxyde aus ihren Salzen. Seine Salze sind schwer krystallisirbar und färben sich an der Luft röthlich; Chlorkalk färbt es rosa; es färbt mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz roth.

Viridin, $C_{12}H_{19}N$.

Entdeckt von Thenius. Gelbliches Oel von süßlich aromatischem Geruch, Siedpunkt 251°, bei — 17° noch nicht fest. Färbt sich nicht an der Luft; in Wasser sehr wenig löslich. Specif. Gew. bei 22° 1,024.

Leucolinreihe (Chinolinreihe).

Namentlich studirt von Greville Williams[1]). Vermuthlich sind die Basen, welche man aus Steinkohlentheer erhält, nicht identisch mit den durch Destillation im Cinchonin mit Aetzkali erhaltenen. Als rationelle Formel des Chinolins nimmt man folgende an:



Die Constitution der Leucolinbasen ist noch nicht sicher bekannt.

Leucolin, C_9H_7N.

Entdeckt von Runge 1834; isomer mit Chinolin. Seine Eigenschaften sind noch nicht sicher festgestellt, doch ist es dem Chinolin sehr ähnlich. Dieses siedet bei 238° und hat ein specifisches Gewicht von 1,081, durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Verharzt sich beim Stehen an der Luft und giebt viele Salze.

---

[1]) Chem. Soc. Journ. (2) I, 375; Chem. News I, 15.

Iridolin, $C_{10}H_9N$.

Isomer mit dem Lepidin aus Cinchonin. Siedpunkt zwischen 252 bis 257°. Giebt krystallisirende Salze mit Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure rc.

Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$.

Schmelzpunkt 274°; sein Isomer aus Cinchonin heißt Dispolin. Kann von dem Vorigen nur durch Krystallisation der Platindoppelsalze getrennt werden. Eigenschaften unbekannt.

In den Producten aus Cinchonin kommen noch mehr Basen dieser Reihe mit höherem Kohlenstoffgehalt (bis $C_{16}H_{21}N$) vor, welche im Theer nicht nachgewiesen sind.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Basen aus dem Steinkohlentheer.

Man schüttelt eine größere Menge desselben mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, wenn nöthig wiederholt. Nach längerer Ruhe zieht man die klare Flüssigkeit ab und kocht sie in einem offenen Gefäße, bis alles Pyrrol entwichen ist, angezeigt dadurch, daß ein mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan sich nicht mehr röthet. Dann colirt man durch Leinwand, setzt Natronlauge im Ueberschuß zu und destillirt. Der Wasserdampf reißt die Basen mit über; wenn das Destillat nicht reich genug ist, sättigt man es mit festem Aetzkali unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung und decantirt das sich oben ansammelnde ölige Basengemisch. Wenn dieses Anilin enthält, so setzt man vorsichtig rauchende Salpetersäure zu und erhitzt allmälig bis zum Kochen, wodurch das Anilin zerstört wird. Die anderen Basen widerstehen der Säure; man fällt mit Wasser aus, filtrirt und sättigt das Filtrat von Neuem mit Aetzkali. Das decantirte Oel enthält noch immer viel Wasser, welches man durch festes Alkali wegnimmt; dies muß unbedingt vollständig geschehen, weil sonst die Siedpunkte der flüchtigen Basen ganz verändert werden. Jetzt fängt man an, methodisch zu fractioniren, was zuweilen bis 20 Rectificationen erheischt, ehe die Siedpunkte constant werden [1]).

Greville Williams zerstört das Anilin und seine Homologen durch Erhitzen mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure und verfährt sonst wie oben.

Acridin, $C_{12}H_9N$.

Ein im Rohanthracen vorkommender basischer Körper, isomer mit Carbazol, entdeckt von Gräbe und Caro [2]). Man erhält ihn durch Ausziehen des rohen

---

[1]) Vgl. auch Thenius, Chem. Centralbl. 1862, 53. [2]) Journ. pr. Chem. [2] 2, 183; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 15.

Anthracens mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit chromsaurem Kali, Reinigen des chromsauren Salzes durch Umkrystallisiren, Fällen der Base mit Ammoniak, und schließliches Umkrystallisiren derselben aus heißem Wasser. Auch kann man das salzsaure Salz umkrystallisiren und durch Ammoniak zersetzen. Das Acridin krystallisirt in orthorhombischen Prismen, farblos, wenn sie sehr klein sind, braungelb in größeren Massen. Es schmilzt bei 107°, destillirt bei 360° unverändert, kann bei 100° schon sublimirt werden und wird von Wasserdämpfen mitgenommen. Es ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Es hat eine sehr schwache alkalische Reaction, bringt aber (auch in verdünnten Lösungen seiner Salze) auf der Haut heftiges Brennen hervor; sein Staub erregt schon in geringster Menge heftiges Niesen. Schwefelsäure greift es erst bei 200° an, Salzsäure und Aetzkali noch nicht bei 280°, Zinkstaub, Natronkalk, viele Oxydationsmittel gar nicht. Salpetersäure nitrirt es. Es bildet mit Säuren Salze, sämmtlich von gelber Farbe, welche leicht löslich und krystallisirbar, aber ziemlich unbeständig sind. Ihre verdünnten Lösungen fluoresciren stark mit blauer Farbe, die concentrirteren grün, sehr concentrirte gar nicht.

B. Nicht basische.

Pyrrol, C_4H_5N.

Entdeckt von Runge, im reinen Zustande isolirt von Anderson. Dargestellt durch Destillation der mit Schwefelsäure gesättigten Oele (S. 70) und Fractioniren. Farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und brennendem Geschmack; Siedpunkt 133°; specif. Gew. 1,077. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Aether und Alkohol, langsam in verdünnten Säuren. An der Luft wird es braun, durch Destillation wieder farblos. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt es rosa, später carminroth. Das Pyrrol ist ein indifferenter Körper gegenüber den meisten Reagentien, kann aber vielleicht als sehr schwache Basis angesehen werden. Salze desselben kennt man nicht. Mit Kali giebt es eine selbst durch Hitze nicht, durch Wasser aber sofort zerlegbare Verbindung. Seine Constitution wird durch ringförmige Bindung von vier Kohlenstoffatomen erklärt:

$$\begin{array}{ccc} HC & = & C(NH_2) \\ | & & | \\ HC & = & CH \end{array}.$$

Cyanverbindungen.

Von Rhodanammonium ist schon oben S. 65 die Rede gewesen; Näheres Cap. 11. Im Theer kommt nach Vincent und Delachanal[1]) auch Cyanmethyl (Acetonitril), $CH_3 - C \equiv N$, vor, welches durch die Einwirkung von Alkalien unter

---

[1]) Compt. rend. 86, 340.

Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak übergeht. Sie fanden es neben Schwefelkohlenstoff in dem unterhalb 80° siedenden Theile des Rohbenzols.

Das Cyanmethyl siedet bei 77°; specif. Gew. 0,835. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, ätherartigem Geruch („Nitrilgeruch"), mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, daraus durch Salze abscheidbar, brennt mit violett gesäumter Flamme.

Carbazol, $C_{12}H_9N$.

Syn. Imidodiphenyl; isomer mit Acridin. Entdeckt von Gräbe und Glaser[1]) in dem Rückstande von der Reinigung des Anthracens mit Aetzkali (Cap. 6), in welchem es als Kaliverbindung enthalten ist, welche durch Wasser gespalten wird. Es bildet stets einen bedeutenden Bestandtheil des Roh-Anthracens. Seine Eigenschaften gleichen ungemein denen eines Kohlenwasserstoffs; wie diese bildet es auch eine Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 182°) in großen rothen Säulen, welche man zur Reinigung des Carbazols anwenden kann. Sonst kann dieses auch durch Umkrystallisiren oder Sublimiren gereinigt werden. Es bildet weiße Blättchen oder Tafeln, unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wenig löslich in der Kälte, leichter in der Siedhitze. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Thle., bei 100° 5,46 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol bei 14° 0,92 Thle., beim Siedpunkt 3,88 Thle. Schmelzpunkt 238°; es sublimirt leicht und siedet bei etwa 355°. In reiner Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gelber Farbe; die kleinsten Spuren von Salpetersäure, Chromsäure, Chloraten und anderen oxydirenden Stoffen bringen darin eine intensiv grüne Färbung hervor. Aus der kalt bereiteten Lösung in Schwefelsäure wird es von Wasser unverändert gefällt; in der Hitze entsteht aber eine Sulfosäure. Salpetersäure giebt Nitroproducte. Es wird nicht verändert durch Glühen mit Natronkalk, Aetzkali, Zinkstaub &c.; beim Glühen mit Kalikalk wird ein Theil unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Es hat keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze mit Säuren, aber eine Acetyl- und eine Kaliumverbindung, in welcher der Imidwasserstoff durch Acetyl resp. Kalium ersetzt ist. Seine Structur ist:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\right\rangle NH,$$

also das Imid des Diphenyls.

Phenylnaphtylcarbazol, $C_{16}H_{11}N$,

= Imidophenylnaphtyl, entdeckt von Brunck, untersucht von Gräbe und Knecht[2]) (die es auch synthetisch dargestellt haben); wird erhalten durch Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens. Intensiv gelb, aber nur durch eine unbekannte Beimischung, denn es wird durch Schmelzen mit Kalihydrat weiß. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Benzol

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 343; **170**, 88. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 341, 2241.

und Eisessig, besser in heißem Anilin. Toluol und absoluter Alkohol lösen in der Kälte fast nichts, in der Hitze auf 100 Thle. Toluol 0,39 bis 0,57, auf 100 Thle. Alkohol 0,25 Thle. Die Lösungen haben intensiv blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel. Gegen Schwefelsäure ꝛc. verhält es sich wie Carbazol.

Drittes Capitel.

Die Verwendungen des Theers ohne Destillation.

Ehe man in größerem und wirklich fabrikmäßigem Maßstabe dazu übergegangen war, durch die Destillation des Gastheers werthvolle Bestandtheile aus ihm abzuscheiden, mußte man sich natürlich nach Verwendungen desselben im rohen oder allenfalls durch Abdampfen verdickten Zustande umsehen. Auch später war häufig, ja an vielen Orten bis heute, keine Gelegenheit zur Verwerthung des Theers durch Destillation gegeben, namentlich in Folge zu hoher Transportkosten, und mußte man zu anderen Verwendungen greifen, um nur überhaupt den Theer los zu werden.

Am nächsten liegt es wohl, zu versuchen, ob man den Gastheer nicht wieder zur Erzeugung von Leuchtgas selbst verwenden könne, indem man denselben durch glühende Röhren leitet, oder destillirt und die entweichenden Dämpfe in ähnlicher Weise behandelt. Hierher gehört das Verfahren von Köchlin, Duchatel und Perpigna[1]; das von A. Bernard[2], welcher den Theer auf den in den Gasretorten selbst zurückbleibenden Kokes fließen läßt; das von Droinet[3], welcher den Theer mit Asche, Kohlenpulver, Sägespänen, Thon u. dgl. zu compacten Klumpen formt, die in gewöhnlichen Gasretorten erhitzt werden; das von Isoard[4], dessen mit überhitztem Wasserdampf bereitetes Theergas nach Monier's Analyse 17,8 Proc. ölbildendes Gas und 71,9 Proc. „leichten Kohlenwasserstoff" (das wäre jedenfalls Methan) enthalten habe (?); in derselben Weise verfährt man nach dem englischen Patent von Hengst, Watson, Muschamp und Wilson (1858) sowie nach demjenigen von Mac Crachen, Newton, Kirkland und Husson[5]. Still und Lane[6]) setzen der Gas-

[1]) Engl. Patent 1854; Wagner's Jahresber. 1855, S. 438. [2]) Dingl. Journ. **148**, 292; Wagner's Jahresber. 1858, 602. [3]) Dingl. Journ. **148**, 295; Wagner's Jahresber. 1858, 604. [4]) Dingl. Journ. **155**, 462; Wagner's Jahresber. 1860, 586. [5]) Dingl. Journ. **200**, 356. [6]) Engl. Patent vom 6. October 1871.

kohle ein Gemenge von Theer und einigen Pflanzenstoffen zu. Nach Bunte[1]) sind alle diese Versuche ohne Erfolg gewesen, da diejenigen Substanzen, welche bei der Zersetzung durch hohe Temperatur permanente Gase liefern, im Theer in zu geringer Menge vorhanden sind. Der steigende Werth des Theers macht solche Versuche jetzt noch aussichtsloser als früher.

Eine zweite, naheliegende Verwendung des Theers, da wo man ihn nicht anderweitig besser verwerthen kann, ist die zur Heizung, speciell der Retortenöfen selbst. Man rechnet dabei seinen Heizwerth etwa gleich dem anderthalbfachen bis doppelten von dem der Kokes. Apparate hierfür beschreiben u. A. das Journal für Gasbeleuchtung 1859, Nr. 9[2]), Buchner[3]), Cotton[4]), Schilling[5]). Wir werden ganz ähnliche Einrichtungen in dem siebenten Capitel bei der Verwerthung der schweren Oele kennen lernen.

Eine umfangreiche Verwendung fand von je der Theer zur Conservirung von Baumaterialien aller Art. Sowohl Steine, als Eisen, als Holz können durch Anstrich mit Steinkohlentheer längere Dauer erhalten und vor Einwirkung der Atmosphärilien geschützt werden.

Für Steine, Mauerwerk u. dgl., besonders, wo sie den Einflüssen von Säuredämpfen ausgesetzt sind, empfiehlt Kuhlmann[6]) dringend Anstrich von heißem Steinkohlentheer. Es war damals schon längst in chemischen Fabriken üblich, nicht nur die für Säurereservoire, Salzsäurecondensationsthürme, Chlorentwickler u. s. w. bestimmten Steine in (etwas abgedampftem) Gastheer zu kochen, sondern auch das Mauerwerk der Oefen sowie alles irgend den Säuredämpfen ausgesetzte Holz- und Eisenwerk damit anzustreichen, und selbst die Dachziegel damit zu tränken, und geschieht dies auch bis auf den heutigen Tag. Man hat in den Fabriken die Beobachtung gemacht, daß der Theer diese Objecte nicht nur bedeutend widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit, Säuren rc., sondern auch die Steine viel härter, also mechanisch widerstandsfähiger macht. Die zum Bau von Säuretrögen rc. benutzten Steine müssen z. B. von den Steinmetzen vollständig zugerichtet sein, ehe sie in die Theerpfanne kommen, weil sie nach dem Kochen darin den Meißel gar nicht mehr annehmen. Röhren von feuerfestem Thon, welche im rohen Zustande nicht einmal wasserdicht und äußerst zerbrechlich sind, werden nach dem Kochen in Theer säuredicht, hart und sehr wenig empfindlich gegen Temperaturwechsel. Es liegt aber gar kein Grund vor, die Anwendung des Theers in dieser Beziehung nur auf chemische Fabriken zu beschränken. Man hat gefunden, daß ein Ziegelpflaster um das Vielfache länger dauert, wenn man die Ziegel vorher mit heißem Theer tränkt. Auf diese Weise werden die so vielfach als Dachdeckmaterial in Anwendung kommenden Falzziegel, statt einer kostspieligen Glasur, viel besser und billiger wetterbeständig gemacht. Für alle diese Zwecke ist es freilich weit besser, wenn dem Theer durch etwas Abdampfen (rationeller in einer Destillirblase geschehend) das Wasser und die flüchtigsten

---

1) In Schilling's Gasbeleuchtung (3. Aufl.), S. 231. 2) Auch Wagner's Jahresber. 1859, 655. 3) Ebendas. 1867, 758.

4) Engl. Pat. vom 22. Nov. 1872.

5) Dessen Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 323 ff.

6) Compt. rend. 56, 1066, 1146; Wagner's Jahresber. 1863, 430.

Oele entzogen werden, und noch besser ist der aus Pech und Schweröl bereitete Firniß (Cap. 5).

Auch zu Anstrichen auf Metallen wird der Theer benutzt. Heiß aufgetragen bringt er einen glänzenden und dauerhaften schwarzen Ueberzug hervor, wie es z. B. die Grobschmiede häufig thun. Auch die gußeisernen Röhren der Gasleitungen werden meist durch einen solchen Ueberzug mit heißem Theer vor dem Rosten geschützt. Daß man dies in chemischen Fabriken regelmäßig thut, ist schon gesagt worden. In diesen Fällen thut es in der Regel keinen Schaden, daß der Theerlack dickflüssig ist und einen entsprechend dicken Ueberzug giebt. Will man einen dünnen, gleichmäßigen, dabei doch schön glänzenden und dauerhaften Ueberzug haben, so muß man statt des rohen Theers einen der im 5. Capitel zu beschreibenden, aus Pech und Theerölen entsprechend zusammengesetzten Firnisse anwenden.

Zum Conserviren des Holzes ist der Theer schon 1799 von Ph. Le Bon empfohlen worden. Hierzu eignet sich jedoch der Steinkohlentheer nicht so gut wie der Holztheer, der auch im Schiffsbau ausschließlich dazu gebraucht wird. Der Holztheer dringt nämlich bedeutend tiefer in die Poren des Holzes ein, überzieht das Ganze mit einer zusammenhängenden Schicht und wirkt nicht nur durch seinen Gehalt an Phenolen, sondern auch durch den an Paraffin conservirend. Dem Steinkohlentheer dagegen steht sein hoher Gehalt an freiem Kohlenstoff und an Naphtalin entgegen. Der erstere verhindert das Eindringen des Theers in die feineren Poren; das letztere läßt durch sein allmäliges Verdunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Risse im Anstrich entstehen. Es wird sogar zuweilen behauptet, daß Steinkohlentheer-Anstriche die Kernfäule des Holzes befördern; doch scheint dies nicht sicher bewiesen zu sein; die vielfache Anwendung des Theers gerade in chemischen Fabriken würde einen solchen Uebelstand, der dort nicht bekannt ist, schon haben hervortreten lassen. Jedenfalls sind auch zu Holzanstrichen die künstlichen Theerfirnisse dem rohen Theer sehr vorzuziehen. Noch gründlicher sollte ein Imprägniren des Holzes mit Theerdämpfen wirken, wofür Robbins ein amerikanisches, v. Paradis ein österreichisches Patent erhielt[1]).

Als Surrogat für den Holztheer empfiehlt Rives[2]) speciell eine Mischung von Steinkohlentheer, Harz und Kalk. Als Schwefeltheer oder Benzasphalt wird[3]) eine durch Kochen erhaltene Lösung von 2 Thln. Schwefel in 3 Thln. Steinkohlentheer, zum Schutze von Holz, Eisen und Stein gegen Fäulniß, Rost und Verwitterung empfohlen. Aus ähnlichen Gemengen besteht der als Dachdeckungsmaterial verwendete Holzcement (vergl. Cap. 5).

Ein Gemenge von Theer mit dem gleichen Gewichte hydraulischen Kalkes, Portlandcement &c. soll bei 70° flüssig sein und beim Erkalten einen weichen, geschmeidigen, gegen Säuredämpfe unempfindlichen Firniß geben, besonders gut für Holz unter Wasser, Wasserleitungsröhren und Dachziegel (Dreißig, D.-R.-P. 10 685, 13. Oct. 1879).

Eine wichtige Rolle spielt der Gastheer als Rohmaterial für die Fabrika-

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1871, 848. [2]) Dingl. Journ. **157**, 317; Wagner's Jahresber. 1860, 554. [3]) Ebendas.

tion der Dachpappe (Steinpappe), welche namentlich in Deutschland als billiges Dachbedeckungsmaterial für Fabriken, landwirthschaftliche Gebäude u. dgl. angewendet wird. Die Fabrikation ist eine sehr einfache, wenn man dazu passende Pappen- oder Filztafeln hat. Diese werden entweder in vorher völlig entwässertem Theer gekocht, oder auch continuirlich durch heißen Theer gezogen und der Ueberschuß durch Walzen ausgepreßt, welche zugleich den Theer besser in das Innere der Pappe einpressen. Da bei dem Entwässern des Theers derselbe schon einen Theil seiner werthvollsten Oele verliert, so sollte man diese Operation nicht, wie früher häufig, in offenen Kesseln, sondern in mit Dampf geheizten Cylindern vornehmen, so daß man die entweichende Essenz condensiren kann. Billiger und wohl auch besser ist es, sich des sogenannten „präparirten Theers“ zu bedienen, d. h. eines Gemenges von Theerpech mit schwerem, von Anthracen und Phenol befreiten Steinkohlentheeröls (s. 5. Capitel). Mit einem ähnlichen Gemenge muß man die gelegten Dächer, namentlich während der ersten Jahre, öfters anstreichen, und dazwischen immer mit Sand bestreuen, wenn sie sich gut halten sollen.

Noch 1868 sollen von den 9000 t Theer, welche die Berliner Gasanstalten producirten, nur $^1/_6$ destillirt und $^5/_6$ zu Dachpappe verarbeitet worden sein.

Die antiseptischen (fäulnißwidrigen) Eigenschaften des Theers sind seit langer Zeit bekannt und in Anwendung; beruht ja doch zum Theil hierauf seine Wirkung als Anstrich auf Holz. Gewiß ist diese Wirkung darauf zurückzuführen, daß der Theer die niederen Organismen tödtet, weshalb er auch gegen Kartoffel- und Traubenkrankheit angewendet worden ist; freilich kann dabei die Kur schlimmere Folgen haben, als die Krankheit selbst. Zur Desinfection von Latrinen ꝛc. werden sehr häufig Theer oder Mischungen desselben mit anderen Stoffen angewendet. Sehr bekannt ist in England Macdougal's Desinfecting powder, in Deutschland Süvern's Desinfectionsmasse (100 Thle. gelöschter Kalk, 15 Thle. Steinkohlentheer, 15 Thle. Chlormagnesium)[1]. Besser als rohen Theer selbst wäre es wohl jedenfalls, die in ihm enthaltenen specifisch antiseptischen Stoffe, wie Phenol und Naphtalin, anzuwenden.

Man kann zu den directen Verwendungen des Gastheers noch seine Verbrennung zu Lampenschwarz rechnen, wozu er sich aber lange nicht so gut eignet, wie die aus ihm destillirten Schweröle. Nach einem englischen Patente von Newton[2]) kann man Schwärze direct erhalten, wenn man 200 Pfd. gelöschten Kalk mit 160 Pfd. Gastheer mischt, 18 Pfd. Alaun zusetzt und den homogenen Teig bei Luftabschluß in irdenen Tiegeln oder eisernen Cylindern, ähnlich wie bei der Fabrikation der Knochenkohle, stark erhitzt; das Product muß ebenfalls bei Luftabschluß erkalten und wird dann fein gemahlen. Durch Abänderung des Verhältnisses zwischen Theer und Kalk lassen sich alle Nüancen zwischen Braun und Grau darstellen.

Genauer beschrieben ist die Darstellung von Schwärze aus Theer von Nepp[3]).

---

[1]) Dingl. Journ. **187**, 438; Deutsche Ind.-Ztg. 1869, 506; Wagner's Jahresber. 1868, 606; 1869, 514; 1871, 703; 1872, 626. [2]) Von 1854. Dingl. Journ. **136**, 398. [3]) Chemiker-Zeitung 1878, 222.

Man verwendet den Theer zum Heizen von sechs Kesseln, 4,0 m lang, 0,65 m im Durchmesser, welche zusammen eine achtpferdige Dampfmaschine treiben. Der Theer wird vor jedem Dampfkessel in Behälter, die jeder zwei Fässer enthalten, entleert. Hinter jedem Kessel steht ein „Ofen", in welchem die von dem vorn brennenden Theere entwickelten Schwärzgase, welche sich auf ihrem Wege unter dem Kessel allmälig abgekühlt haben, die in ihnen enthaltenen Rußtheile auf vertical und horizontal angebrachten, den Ofen in verschiedene Gefächer theilenden Blechen absetzen. Die leichtesten Schwärzetheilchen setzen sich im obersten Theile des Ofens ab, der nicht so oft entleert zu werden braucht, wie die mittleren und unteren Gefächer, welche die meiste Schwärze enthalten und sogleich nach dem Abbrennen des Theers ihres Gehaltes entleert werden, worauf man den Theerbehälter sogleich wieder von Neuem füllt. Der Betrieb dauert abwechselnd je sechs Stunden, und zwar gleichzeitig in drei Oefen, so daß immer genügend Dampf vorhanden ist. Im Feuerraume hinterbleibt ein Rückstand von feinem Koke.

Die „Oefen" sind gehörig verankert und mit Eisenplatten bedeckt; sie sind 4 m im Ganzen hoch, wovon 1 m über das Dach ins Freie reicht, so daß sie oben abgekühlt werden. Sie sind unten durch eine eiserne Thür, außen durch eine eiserne Treppe zugänglich.

Die Schwärze wird zum kleineren Theile unvermischt gelassen, zum größeren mit feinem, auf einem Kollergang gemahlenen und gesiebten Torf gemengt, ehe sie in den Handel kommt. Der Dampf zum Betriebe der Torfmühle, der Fässerfabrikation 2c. wird durch die Kessel selbst geliefert und in der vorerwähnten achtpferdigen Maschine verwendet. Die Anlagekosten belaufen sich auf 8000 bis 9000 Mark. Das Product findet Verwendung in der Fabrikation von Farben, Wichsen, Ofenschwärze 2c.

Thenius[1]) beschreibt mehrere Rußöfen mit Condensationskammern, sämmtlich sehr einfacher Art, bestimmt zur Verbennung von Theeröl, Pech 2c. Der Ofen für „Rußöl" besteht aus einer eisernen Platte, welche durch eine besondere kleine Feuerung von unten stets glühend erhalten wird; sie bildet den Boden einer gemauerten Kammer, und auf sie tropft fortwährend das Rußöl aus einem Behälter in feinem Strahle ein, während durch die seitlich angebrachte Thür mit kleinen Oeffnungen Luft zur Verbrennung eintritt. Der gebildete Rauch zieht sich in vier gemauerte Kammern, welche zuletzt in einen Schornstein ausmünden. Wenn das zur Zersetzung bestimmte Oel verbraucht ist, läßt man den Ofen einige Tage lang ruhig stehen, und öffnet dann die vier Kammern vermittelst dazu angebrachter Fenster. In der letzten (dem Schornstein zunächst) findet sich der feinste Ruß (für Lithographen), in der dritten der nächst feine (für Buchdruckerschwärze), in der zweiten und ersteren gröberer Ruß, welcher gut gesiebt als gewöhnlicher Flammruß verkauft wird. Die beste Sorte wird auch noch weiter raffinirt (für Papierfabrikanten, Tuschfabrikanten, Lithographen) durch Ausglühen in Eisenblechkapseln, deren Deckel mit Lehm verstrichen ist. Man muß sie in einem gut ziehenden Ofen einige Zeit erhitzen, bis sämmtliche empyreuma-

[1]) Die technische Verwendung des Steinkohlentheers, S. 132 ff.

tische Oele entfernt sind und der Ruß geruchlos zurückbleibt, darf aber die Kapseln erst nach einigen Tagen Erkaltens öffnen, weil der Ruß sehr langsam auskühlt und bei vorzeitigem Oeffnen sich entzünden würde. Dies ist „halbcalcinirter Oelruß“; der „ganz calcinirte“ wird erhalten, indem man den ersteren noch einmal in frischen Kapseln ausglüht und wie oben behandelt. Man soll aus 400 kg Rußöl (d. i. schweres Steinkohlentheeröl) etwa 20 kg feinsten Ruß, 30 kg der zweiten und 20 kg der dritten und vierten Sorte erhalten. Auf der gußeisernen Platte verbleibt ein kokesartiger Rückstand, welcher abgeschlagen wird und als Brennmaterial dient.

J. Brönner[1]) verbrannte sämmtliche Abfallproducte von der Theerdestillation unter einem speciell dazu construirten, sehr complicirten Dampfkessel und trieb die Verbrennungsproducte vermittelst eines Ventilators von 2 m Durchmesser durch lange, mit eingeschliffenen Bodenschiebern versehene Gänge in eine große Rußkammer. Die Schieber dienten zu beliebiger Zufuhr von Luft, um je nach ihrer Stellung verschiedene Qualitäten von Ruß für alle technischen Zwecke darzustellen, z. B. fetten für Wachstuchfabriken &c., sogenannten calcinirten für Glanzleder, Gummiwaaren und Buchdruckfarben aller Sorten.

Druckerschwärze aus Theer stellen Wilhelm und Bohnstadt[2]) nach folgendem Verfahren her. Steinkohlentheer wird mit 6 bis 15 Proc. Colophonium und 10 Proc. Paraffinöl versetzt und durchgeseiht, die Masse zur Zerstörung des Geruches mit Chlorkali oder Chlorkalk und Salzsäure behandelt und der Firniß mit 20 bis 25 Proc. Glycerin und 12 bis 18 Proc. Ruß, für feinere Nüancen noch mit einer dunklen Anilinfarbe versetzt. Oder man erhitzt den Theer zuerst mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schwefelsäure, neutralisirt mit Soda, behandelt wie oben mit Chlor und vermischt den Firniß mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schweineschmalz und 4 bis 5 Proc. Glycerin oder mit 8 bis 10 Proc. Seife. Dann kann man noch $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Proc. Ruß und Blauholzextract mit Kaliumchromat, Alaun oder Weinstein zusetzen.

Zur Agglomerirung von Steinkohlen- oder Kokesklein (Briquettes, Péras) wird wohl nirgends mehr Theer, sondern stets Theerpech genommen, welcher Artikel (im 5. Cap.) hierüber nachzusehen ist.

---

[1]) Freundliche Mittheilung desselben.

[2]) D. P. 12 282 vom 25. Dec. 1879 und 12 286 vom 6. Jan. 1880.

Viertes Capitel.

Die erste Destillation des Theers.

Obwohl im Vorhergehenden mehrfach erwähnt worden ist, daß die Verwerthung des Theers durch Destillation eine verhältnißmäßig ganz neue Industrie ist, so ist es doch schon seit langer Zeit bekannt, daß man auf diesem Wege nützliche Producte aus dem Theer gewinnen könne. In dieser Beziehung ist ein schon am 7. August 1746, also ein halbes Jahrhundert vor der ersten Einführung der Gasbeleuchtung, an Henry Haskins ertheiltes englisches Patent so merkwürdig, daß ich dasselbe hier ausführlich mittheilen will.

„Neue Methode, um aus Theer eine Essenz (spirit) oder ein Oel zu extrahiren und durch denselben Proceß das schönste Pech zu gewinnen.

„Zuerst nimm eine beliebige Menge Theer, so daß derselbe Deine Blase nicht mehr als zur Hälfte füllt. Die Blase muß gründlich von allen Arten von Verunreinigungen befreit sein, ganz besonders von Wasser, denn wenn irgend welche Menge davon darin zurückgelassen worden sein sollte, so wird es ausnehmend lästig gefunden werden und die Operation bedeutend stören. Der Theer kann gereinigt werden entweder durch Kochen und Durchseihen, oder durch Absitzen in Bottichen oder anderen passenden Gefäßen. Dann bringe ihn in eine zweihalsige Blase mit Pelikanhelm, verfertigt aus Glas, Eisen oder Kupfer, mit geräumigen Vorlagen und wohl lutirt, unter welcher sechs Stunden lang ein Feuer des ersten Grades unterhalte, nach welcher Zeit die Theilchen gründlich verschmolzen sein werden; dann verstärke Dein Feuer eben so viele Stunden lang auf den zweiten Grad und dann noch zwei Stunden auf den dritten Grad, in welcher Zeit Du finden wirst, daß zuerst ein helles, saures Phlegma in die Vorlage übergeht, die man wechseln muß, wenn man ein stinkender flüchtiger Spiritus oder Oel kommt; zuletzt kommt ein schwarzes, klebendes Oel, welches zum Gebrauche aufbewahre.

„Wenn Du ein flüchtigeres oder leichteres Oel haben willst, welches für viele Verwendungen in der Medicin geeigneter ist, so kann dies bis zu jedem gewünschten Grade durch wiederholte Rectificationen geschehen.

„Endlich wird man das Caput mortuum, welches in der Blase nach Beendigung der Destillation zurückbleibt, als das schönste und beste Pech finden, wovon ich nicht nur durch mein eigenes Urtheil, son-

dern auch durch die Erfahrung und das Zeugniß vieler, die es gebraucht haben, wohl versichert bin."

Es ist allerdings möglich, daß es sich hier nur um Holztheer handelt, welcher zu jener Zeit sicherlich weit bekannter als Steinkohlentheer war, aber die Principien der fractionirten Destillation des letzteren finden sich schon in jenem alten Patent klar ausgeprägt.

Transport des Theers.

Zum Transport des Steinkohlentheers aus den Gasanstalten nach den Destillationen muß man je nach den Umständen Gefäße sehr verschiedener Art anwenden. In England benutzt man dazu, wenn immer möglich, den Wassertransport, wobei die Kanalboote gleich als schwimmende Reservoire, mit einer Cajüte für die Mannschaft, welche zugleich als Luftraum zur Erhöhung der Tragfähigkeit dient, eingerichtet sind. Solche Boote fassen bis zu 10 000 Gallonen = über 50 t Theer. Auf dem Continent ist dies meist nicht möglich; man benutzt dann zweckmäßig eiserne Reservoire von Cylinder- oder Kastenform, welche auf einem flachen Boden befestigt gleich als Eisenbahnfahrzeuge dienen. Wenn ihre Wände einigermaßen stark sind, so kann man im Nothfalle den, etwa in strengen Wintern zu dick gewordenen, Theer aus ihnen ausdämpfen. Bei Kastenform lassen sich die Reservoire leichter von oben befahren und reinigen. Ein Kastenwagen faßt etwa 10 t; ein Wagen mit zwei Cylindern etwa 9 t Theer.

In Paris (und anderwärts) benutzt man eiserne oder hölzerne, auf Axen ruhende Fässer, welche durch Pferde oder, wo es angeht, auf Eisenbahnwagen bewegt werden. In Lancashire braucht man (nach Watson Smith) hölzerne (am besten eschene) Fässer von 250 bis 300 Gallonen (1125 bis 1350 l) Inhalt, welche mittelst drei concaver hölzerner Träger auf zweirädrigen Karren ruhen; der mittlere Träger liegt auf der Axe, und man kann das Faß nach hinten umkippen, wobei zwei eiserne Klampen am hinteren Träger verhindern, daß das Faß herunterrollt. Das Faß besitzt einen Ablaßhahn von 50 bis 60 mm Bohrung und ein Füllloch von 100 bis 125 mm im Quadrat, verschlossen durch einen hölzernen Pflock. Wenn das Faß länglich gebaut ist, soll es sich weit leichter ziehen lassen, als bei dickerem Bauche. Ein Faß kostet etwa 60 M., der dazu gehörige Wagen 280 M.

Aus den Transportbehältern (Eisenbahnwagen, Canalbooten) wird der Theer häufig direct durch Dampfpumpen in so hoch gelegene, dann stets eiserne Reservoire gepumpt, daß man aus diesen, nachdem sich das Wasser von dem Theer geschieden hat, den letzteren direct durch natürlichen Fall in die Blase laufen lassen kann. — In Paris münden die Ablaßhähne der (vier) auf Pfeilern ruhenden hochgelegenen Vorrathscylinder in ein gemeinschaftliches Hauptrohr, welches nach unten geht, unterirdisch an der ganzen Reihe der Theerblasen fortläuft und bei jeder derselben ein senkrechtes Steigerohr mit Schieberhahn abgiebt, durch welche die einzelnen Blasen nach Bedarf gefüllt werden; der hydrostatische Druck aus den Vorrathscylindern reicht hierzu vollkommen aus. In anderen Fällen, vor Allem, wenn der Theer in kleineren, durch Pferde transportirten Fässern ankommt,

wird er erst in größere im Boden eingesenkte Reservoire entleert und dann aus diesen in die höheren eisernen Reservoire, zuweilen auch direct in die Blasen, gepumpt.

Die im Boden befindlichen Theerreservoire (dasselbe gilt auch von denjenigen für Ammoniakwasser) werden häufig von sehr bedeutender Größe (nach Watson Smith bis zu 18 m Durchmesser) gemacht, da in der Regel die Theerdestillateure durch ihre Contracte verpflichtet sind, die Gasfabriken ihres Theers und Wassers zu entledigen, was ihnen bei Geschäftsstockungen oder Unfällen mit ihren Apparaten sehr schlimme Verlegenheiten bereiten kann. Umgekehrt, wenn man sehr großen Vorrathsraum besitzt, kann man im Winter, wo die Gasanstalten viel stärker arbeiten, so viel Material ansammeln, daß man auch im Sommer regelmäßig durcharbeiten kann (Watson Smith).

Die Reservoire im Boden werden, wegen der Kostspieligkeit und der Gefahr des Rostens, selten aus Eisen gemacht, obwohl auch dieses vorkommt; meist werden sie in Ringform aus Mauerwerk mit Cementverband hergestellt und am Boden und rings um die Seiten durch gestampften, fetten Lehm (puddle) gesichert. Man schachtet zuerst so viel aus als nöthig, macht dann am Boden einen guten Lehmschlag, welcher mit der Wasserwage völlig horizontal gemacht werden muß, und legt darauf einen doppelten Boden von Ziegeln und Cement, wobei die Fugen sich kreuzen müssen. Nun führt man die Seitenwände auf, ebenfalls in doppelter Schicht, indem man zwischen dem Mauerringe und der (nöthigenfalls durch Schalung gestützten) Erdböschung einen Raum von ca. 20 bis 30 cm Dicke läßt, in welchen feuchter Lehm eingestampft wird, so zwar, daß man etwa alle 1 oder 1,2 m hoch erst den Ring vollendet, dann Lehm einstampft und nun erst mit dem Mauern fortschreitet. Es ist gut, nicht zu schnell zu bauen, damit das Mauerwerk Zeit hat, sich zu setzen; einmal entstandene Sprünge sind kaum auszubessern (Watson Smith).

Die Theerbehälter werden oft mit Bohlen dicht überdeckt, schon um das Regenwasser abzuhalten. In dieser Decke bringt man an der Stelle, wo die Wagen entleert werden, eine Bühne mit vielen 12 mm weiten Löchern an, so daß der Theer (resp. das Gaswasser) geseiht und Holzstücke u. dgl., welche die Pumpen beschädigen könnten, zurückgehalten werden (Watson Smith). Anderwärts läßt man alle Wagen an derselben Stelle ihren Inhalt in eine große Rinne entleeren, welche mit Schützen für die einzelnen Behälter versehen ist.

Das Pumpen des Theers findet fast stets durch gewöhnliche Dampfpumpen statt. Die Hebung durch comprimirte Luft (Montejus), welche sonst in dieser Industrie so viel angewendet wird, ist gerade für den Rohtheer weniger geeignet. Das Saugrohr der Pumpe wird unten mit kleinen Löchern durchbohrt, oder wird von einer Seihevorrichtung umgeben, um Störungen durch Holzstücke ꝛc. zu vermeiden.

Destillation mit Dampf.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers beginnt stets mit einer fractionirten Destillation desselben, in der Regel über freiem Feuer, nur an manchen Orten

oder für besondere Zwecke statt dessen mit Hülfe von **Wasserdampf**. Die letztere Methode ist nur wenig, in größeren Fabriken wohl gar nicht mehr üblich, außer in Schottland, wo sie die gewöhnliche zu sein scheint. Einen Vortheil hat sie nur da, wo man den Theer lediglich entwässern und seiner flüchtigsten Bestandtheile berauben will, um den übrigen Theil (etwa 95 Proc.) des Theers zu Anstrichen, zur Tränkung von Steinen oder Ziegeln, oder zur Dachpappenfabrikation zu verwenden (vgl. S. 74 bis 76). In solchen Fällen erspart man allerdings viel an Mühe und Feuersgefahr, wenn man statt freien Feuers gespannten Dampf anwendet. Man kann diesen indirect anwenden, also entweder das Destillationsgefäß mit einem Dampfmantel umgeben, oder in das Innere desselben eine Schlange legen, in welcher der Dampf circulirt, um dann wieder aus dem Gefäße herauszutreten. An dieser Stelle bringt man zweckmäßig eine der vielen automatischen Condensationswasserableitungen (Wassertöpfe) an, welche nur dem Wasser, nicht aber dem Dampfe einen Ausweg gestatten. Dem Destillationsgefäße kann man beinahe jede beliebige Form geben, am besten wohl die eines stehenden Cylinders. Die oben abgehenden Dämpfe werden durch eine Kühlschlange von Blei oder Eisen condensirt und trennen sich in der Vorlage in Ammoniakwasser und leichtes Theeröl, welches letztere meist an die größeren Theerdestillationen zur weiteren Verarbeitung abgegeben wird.

Noch gewöhnlicher ist wohl, wo man überhaupt Wasserdampf anwendet, directes Einblasen desselben in das Destillationsgefäß, z. B. vermittelst eines auf dem Boden des Gefäßes liegenden, mit Löchern durchbohrten Ringes. Nach **Ure's** Dictionary of Arts hat man dazu in England Blasen von 800 bis 1500 Gallonen (= 3600 bis 6800 l) Inhalt und destillirt, bis das specifische Gewicht des Destillates auf 0,910 gestiegen ist. Nach **Mills**[1]) sind die Blasen horizontale Cylinder von 500 bis 4000 Gallonen Inhalt (= 2270 bis 18 000 l); man erhält bis zu 10 Proc. leichte Naphta von 0,78 bis 0,83 specif. Gew. und etwas Ammoniak. Der Rückstand wird in Cisternen abgelassen, wo man durch Ruhe den Theer sich vom Wasser abscheiden läßt; der erstere, abgekochte, Theer („boiled tar") ist dann zur Verwendung zu den oben genannten Zwecken bereit, oder kann auch, am besten noch warm, in andere Blasen zur Destillation über freiem Feuer abgelassen werden. Das letztere ist jedoch nicht vortheilhaft, weil in dem Rückstand eine Menge Wasser bleibt, das nur durch längere Ruhe abgeschieden werden könnte; wenn man einmal mit freiem Feuer arbeiten will, so fängt man am besten gleich von vornherein damit an.

Die Condensation der abgehenden Wasser- und Naphtadämpfe ist, eben wegen der bedeutenden Beimengung von Wasserdampf, etwas umständlicher als bei der Destillation mit indirectem Dampf oder mit freiem Feuer. Man muß weit mehr kühlen, braucht also längere Kühlschlangen und mehr Kühlwasser, als in den letzteren Fällen. Die sich condensirende Mischung von Wasser und Naphta trennt sich sofort in diese beiden Bestandtheile, welche durch ein Ueberlaufgefäß von einander gesondert werden können, wie es später bei der Dampfdestillation der leichten Essenzen geschildert werden wird (Cap. 10).

---

[1]) Destructive Distillation p. 23.

Man erhält auf diesem Wege je nach der Beschaffenheit des Theers 2 bis 6 Proc. desselben, aus Cannelkohlen 10 bis 20 Proc. an Naphta. Je länger man die Operation fortsetzt, desto mehr, aber schwerere Naphta wird man bekommen.

Die Naphta der Dampfdestillation ist naturgemäß reicher an leicht flüchtigen Bestandtheilen, als die durch directe Destillation des Theers gewonnene. Sie ist aber weit davon entfernt, etwa nur Bestandtheile zu enthalten, welche bei der Temperatur des eingeblasenen Dampfes (wohl selten über 150°) sieden; eine Menge weit höher siedender Bestandtheile werden mit fortgerissen, wie es u. A. folgende in Stohmann-Kerl's Chemie[1]) mitgetheilte Analysen beweisen:

	I.	II.	III.	
Oele bis 100°	20,9	14,2	23,3	Proc.
„ „ 130°	5,9	13,2	8,0	„
„ „ 160°	8,7	19,6	15,2	„
„ „ 202°	16,0	16,6	23,9	„
u. darüber (aus der Differenz berechnet) .	48,5	36,4	29,6	„

I. Naphta des Theers der Hamburger Gasanstalt, 0,964 specif. Gew.
II. „ „ „ „ Berliner engl. „ 0,947 „ „
III. „ „ „ „ „ städt. „ 0,932 „ „

Hiernach wären diese Producte lange nicht so werthvoll, als der „Vorlauf“ der Destillation über freiem Feuer, und ständen vielmehr dem „Leichten Oele“ derselben näher.

Statt mit Dampf zu destilliren setzt man in Schottland[2]) zuweilen dem Theer ein Fünftel seines Volums Wasser zu und destillirt dann über freiem Feuer. Man soll dabei weniger, aber bessere Naphta als beim Destilliren mit Dampf erhalten. Dieses Verfahren kommt natürlich auf eine Destillation mit Dampf bei gewöhnlichem Atmosphärendruck heraus, scheint aber sehr wenig empfehlenswerth, da die Gefahr des Uebersteigens sehr groß sein wird.

Destillation über freiem Feuer.

Die gewöhnliche Methode der Theerdestillation, die über freiem Feuer, hat zunächst nur den Zweck, die nicht oder gar zu schwer flüchtigen Bestandtheile, welche den größeren Theil seines Gewichts ausmachen, als Pech zu entfernen und eine vorläufige Trennung der Destillationsproducte vorzunehmen, um diese dann, jedes für sich, weiter verarbeiten zu können. Daß dies nur bei freiem Feuer möglich ist, liegt auf der Hand, da der Siedpunkt gerade des werthvollsten Theerbestandtheiles, des Anthracens, mit demjenigen des Quecksilbers (360°) etwa zusammenfällt.

[1]) 3. Aufl., VI, 1172. [2]) Ronalds & Richardson, Chemical Technology, I, p. 733; Watt's, Destructive Distillation p. 23.

Entwässerung des Theers.

Als Vorbedingung für eine möglichst ruhige Destillation ist es zu bezeichnen, daß der Theer möglichst gut von dem Ammoniakwasser befreit sei, welches ihm stets in gewisser Menge beigemengt ist, und dessen Gegenwart bei der Destillation störend wirkt. So lange Wasser und ölige Theerbestandtheile zugleich sieden, ist stets eine Tendenz zum stoßweisen Kochen und selbst zum explosionsähnlichen Hinüberschleudern vorhanden. Man kann dieser nur durch sehr vorsichtiges, langsames Heizen begegnen und eine Abkürzung dieser Periode ist durchaus wünschenswerth, obwohl es auf keine Weise gelingt, sie ganz aus dem Wege zu schaffen. Eine vorläufige Entwässerung des Theers ist also jedenfalls räthlich, wenn dieselbe ohne zu große Umstände geschehen kann.

Schon durch längere Ruhe des Theers, wenn derselbe nicht gar zu dickflüssig ist, scheidet sich ein großer Theil des Ammoniakwassers, das ja nur mechanisch in dem Theer suspendirt und von geringerem specifischen Gewichte ist, aus ihm ab und steigt an die Oberfläche, wo man es ablassen oder abschöpfen kann. In vielen Fabriken thut man dafür nichts, als daß man den Theer in mehreren großen Behältern aufbewahrt, welche am besten so hoch angebracht sind, daß der Theer aus ihnen direct in die Blase laufen kann; während man in den einen davon frischen Theer einpumpt, können die anderen ruhen, und aus dem am längsten ruhenden wird der möglichst entwässerte Theer abgezogen [1]). In einigen der besten Fabriken ist in diesen Theerbehältern eine geschlossene Dampfschlange angebracht, durch welche man den Theer auf beliebige höhere Temperaturen bringen kann, um ihn dünnflüssiger zu machen und das Ammoniakwasser besser abzuscheiden. Im Sommer ist dies in der Regel gar nicht nöthig; in der kälteren Jahreszeit erwärmt man (nach den mir gemachten Angaben) in Paris auf 16 bis 17°, in London auf 20 bis 21°, in deutschen Fabriken zuweilen bis auf 40°.

Nach Girard und de Laire [2]) nehme man die Entwässerung des Theers durch langsames Erhitzen auf 80 bis 90° in großen Kesseln mit Dampfschlange oder mit Doppelwandung vor, in welche Dampf einströmt, oder auch mit Hülfe eines directen Feuers. Die dabei sich verflüchtigenden Oele würden condensirt. Nach 20 bis 30 Stunden sei die Trennung von Theer und Wasser hinreichend vollständig, um das am Boden (?) des Kessels sich ansammelnde Wasser durch einen Hahn ablassen zu können. Der noch warme Theer komme in die Destillirblasen. — Wenn diese Beschreibung richtig wäre, so käme dieses Verfahren ganz auf das oben S. 82 beschriebene heraus; hier wird das eine Entwässerung, im Gegensatz zur Destillation, genannt, was wir gewiß mit Recht schon als eine solche bezeichnet haben. Es gilt aber hiervon eben das, was schon a. a. O. gesagt ist: die Trennung des Destillationsprocesses in zwei Phasen, eine mit Dampf

---

[1]) Nach Watson Smith läßt man in kleinen Fabriken Theer und Gaswasser in demselben Reservoir absitzen, und zieht durch einen Hahn im Boden den Theer, durch einen höheren das Gaswasser direct in die (tiefer liegenden) Blasen ab.

[2]) Dérivés de la houille p. 7.

und die andere mit freiem Feuer, man mag sie theoretisch für richtig halten oder nicht, scheint sich in der Praxis nicht bewährt zu haben, denn trotz Girard und de Laire wird sie in keiner der größten Fabriken ausgeübt. Uebrigens ist ihre Beschreibung schon dadurch unklar, daß danach das Wasser sich unter dem Theer ansammeln soll, was doch bei Steinkohlentheer nicht möglich ist. Auch in Bolley's Chem. Techn. der Spinnfasern S. 207 findet sich dieser Irrthum — dort ganz offenkundig durch eine Verwechselung zwischen Steinkohlen- und Braunkohlentheer. Ebenso giebt unbegreiflicher Weise C. Vincent in Payen's Précis de chimie industrielle (1878), II, 904, das specifische Gewicht des Steinkohlentheers auf 0,85 bis 0,94 an!

Vielleicht die rationellste Lösung der Entwässerungsschwierigkeit ist die folgende, von einer großen deutschen Fabrik ausgeführte. Man pumpt daselbst ohne weitere Umstände den Theer, so wie er ist, in die (sehr großen) Destillirblasen ein, und zwar so lange, bis er aus einem gerade unter der oberen Wölbung der Blase angebrachten kleinen Ueberlaufhahne auszulaufen beginnt. Jetzt stellt man das Pumpen ein und beginnt zu feuern. Noch ehe der Theer zum Sieden kommt, ist er natürlich ganz dünnflüssig geworden und der größte Theil des Wassers hat sich an seiner Oberfläche angesammelt. Da aber durch die Erhitzung das Volum der Flüssigkeit wächst und ihr Niveau in der Blase steigt, so wird man durch öfteres Oeffnen des vorerwähnten Ueberlaufhahnes den wässerigen Theil abziehen können. Sollte selbst ein wenig Theer mitkommen, so schadet das ja wenig. Was von Dämpfen sich während des Anheizens entwickelt, geht hier so wie so in die Condensatoren und wird dort verwerthet.

Ein eigenthümliches Entwässerungsverfahren ist von Foucault[1]) vorgeschlagen worden. Nach diesem soll man den Theer aus einer rotirenden Blase destilliren, so daß deren Inhalt in fortwährender Bewegung bleibt. Hierdurch soll die Verdampfung des Wassers und der mit ihm fortgehenden Oele ohne Stoßen und Steigen vor sich gehen. Dieses Verfahren sieht kaum darnach aus, als ob es praktisch mit Vortheil durchführbar wäre.

Vorgängige Reinigung des Theers.

Ein Vorschlag von E. Jacobsen[2]) bezweckt eine vorgängige Reinigung des Theers vor der Destillation. Versetzt man Steinkohlentheer mit etwa dem halben Volum Schwefelkohlenstoff, so wird sämmtlicher freier Kohlenstoff pulverig abgeschieden; wird von der decantirten Flüssigkeit der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und versetzt man sie dann mit leichtem Petroleumöl, so scheidet sich der Gesammtgehalt an braunem Asphalt ab, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Abblasen des Petroleumbenzins ein tief orangegelbes, klares Oel bildet, welches neben Naphtalin auch Anthracen ꝛc. enthält. In ähnlicher Weise kann man Steinkohlenpech von den kohligen und Asphalttheilchen trennen, und da hiervon

---

[1]) Chem. Ztg. 1880, S. 572. [2]) Jacobsen's chem.-techn. Repertorium 1869, II, S. 107; Dingl. Journ. 198, 356.

befreite Kohlenwasserstoffe leichter zu fractioniren sind und weniger auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffe vergast werden, so ließe sich ein ähnliches Verfahren vielleicht auch in der Technik zur Darstellung des Anthracens benutzen. Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin lassen sich schon bei niedriger Temperatur immer wieder gewinnen; der Verlust dürfte unwesentlich sein (?). Setzt man zu dem Steinkohlentheer direct Petroleumbenzin, so bildet der sich ausscheidende Asphalt mit dem freien Kohlenstoff und einem Theile der Schweröle eine zähe, schwer zu behandelnde Masse; durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin zum Theer wird ein Theil des braunen Asphalts in Lösung gehalten. — Von einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens ist mir nichts bekannt; es dürfte zu theuer und feuergefährlich sein; auch dürfte der „freie Kohlenstoff“ und der „braune Asphalt“ wohl schon anthracenhaltig sein.

Construction der Theerblasen.

Zur Destillation des Theers dienen Gefäße von sehr verschiedener Form, welche wir der Kürze wegen allgemein als „Blasen“ (tar-stills im Englischen) bezeichnen wollen. Das Material derselben kann nicht zweifelhaft sein. Man könnte von vornherein nur zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen schwanken; aber die Praxis hat durchgängig für das letztere entschieden. Zwar sind schmiedeeiserne Gefäße dem Verbrennen mehr ausgesetzt, als gußeiserne, und können bei dem Reinigen von Kokes ꝛc. eher auf mechanischem Wege beschädigt werden; dafür kann man aber denselben beliebig große Dimensionen geben, während man bei gußeisernen Blasen auf ziemlich enge Grenzen beschränkt ist, und mithin von vornherein nur bei kleinerem Betriebe an solche denken könnte. Nicht allein wachsen die Schwierigkeiten und gleichzeitig die Kosten des Gusses von hohlen Körpern mit der Vergrößerung derselben in bedeutendem Grade, sondern es ist auch bei sehr großen Gußstücken kaum eine vollkommene Gleichförmigkeit des Gusses zu erreichen. Selbst bei stehendem Lehmguß und bei Anwendung sehr großer Gießköpfe bleibt leicht genug eine Luftblase zurück, welche bei Gefäßen, die dem freien Feuer auszusetzen sind, eine sehr gefährliche Neigung zum Springen an dieser Stelle hervorruft. Auch ein ganz fehlerfreier Guß ist dem Springen noch immer sehr ausgesetzt und darf nie ohne Schutzgewölbe gegen die Stichflamme eingemauert werden. Aber auch dann noch kann eine Unvorsichtigkeit des Heizers ein Springen herbeiführen, und die Folgen desselben sind natürlich um so schlimmer, je größer das Gefäß ist. Bei Schmiedeeisen hingegen kann kein Springen durch unvorsichtiges Feuern stattfinden, wenigstens nicht in Folge von zu plötzlichem Temperaturwechsel (Explosionen durch zu großen Druck im Apparate bei Verstopfung der Auswege sind natürlich immer noch möglich). Allerdings kann das Blech viel eher durch die Stichflamme durchbrennen, als Gußeisen, aber dagegen kann und muß man sich unter allen Umständen durch Schutzgewölbe vorsehen. Es gehört schon eine sehr grobe und lange fortgesetzte Unvorsichtigkeit des Heizers dazu, um das Durchbrennen einer sonst in gutem Zustande befindlichen Blase zu veranlassen, während auch der aufmerksamste Arbeiter das Springen von Gußeisen nicht immer verhüten kann.

Man muß ferner berücksichtigen, daß die Wandstärke gußeiserner Blasen mindestens drei- oder viermal so groß als solcher aus Kesselblech sein muß; dies macht die ersteren nicht nur weit theurer als die letzteren, sondern bewirkt auch mehr Brennmaterialienverbrauch zur Heizung. Endlich ist es noch ein großer Vorzug des Schmiedeeisens, daß man Risse und Löcher durch Aufsetzen von Blechen ausbessern, oder einzelne Bleche ganz auswechseln kann, während ähnliche Reparaturen bei Gußeisen fast nie thunlich sind.

Wenn man die schmiedeeisernen Blasen vor der schädlichen Einwirkung der Stichflamme durch ein Schutzgewölbe bewahrt, so halten sie sich, gesetzt daß sie überhaupt und namentlich beim Reinigen vorsichtig behandelt werden, sehr lange. Bei den Blasen, mit welchen ich selbst früher arbeitete, rechnete man darauf, eine neue Blase vier Jahre ohne erhebliche Reparatur zu gebrauchen, und immer wieder eben so lange nach jeder gründlichen Reparatur. In diesem Falle war nicht einmal der ganze Boden der Blase durch ein Gewölbe von dem Feuerraum getrennt, sondern ein solches war nur über dem etwas nach vorn hin liegenden Roste angebracht; da, wo die Flamme hinter diesem kleinen Gewölbe hervorschlug und den Boden der Blase unmittelbar traf, verbrannten die Bleche immer am schnellsten und mußten zuerst ausgewechselt werden. Wenn man aber, wie dies neuerdings meist geschieht, den ganzen Boden der Blase mit einem Gewölbe unterfängt, so daß derselbe gar nicht vom Feuer berührt wird und nur in einem heißen Luftbade liegt, so wird die Dauer der Blase noch bedeutend längere Zeit als oben angeführt betragen müssen.

Von allgemeinen Regeln für die Construction der Blasen ist weiter Folgendes zu beachten. Die **Blechstärke** braucht in der Regel 10 mm nicht zu übersteigen; bei den allergrößten (40 bis 50 t fassend) wird man wohl auf 13 mm gehen müssen. Selbstverständlich müssen die einzelnen Bleche mit einander gut vernietet und die Nähte gut verstemmt sein. Trotzdem zeigen die letzteren gerade bei neuen Blasen oft eine Neigung zum Lecken, wenn gegen das Ende der Destillation die Temperatur sehr hoch gestiegen ist. Man erkennt dies durch eine an den Nähten oder Nietstellen hinlaufende Flamme; es findet stets nur am Boden statt und kann durch einmaliges Verstemmen für lange Zeit vollständig beseitigt werden. Auch ohne dies setzt sich bald Kokes in die Nähte und macht sie vollkommen dicht, so daß man jenes Lecken gerade am ehesten nach einer recht gründlichen Reinigung der Blase bemerkt. Eine Gefahr für die Sicherheit derselben ist dabei überhaupt nicht vorhanden. Ganz dasselbe gilt von den später zu erwähnenden Blasen für Leichtöl, Benzol etc.

Ueber die zweckmäßigste **Form einer Theerblase** existiren bedeutende Meinungsverschiedenheiten. Früher nahm man dazu, was sich eben darbot, namentlich alte Dampfkessel von beliebiger Form. Meist war dies eine schlechte Oekonomie; man büßte durch vermehrten Brennmaterialienverbrauch, längere Arbeitsdauer, häufigere Reparaturen und öfteres Ueberfteigen des Inhalts das Vielfache von dem ein, was neue Blasen von zweckmäßigster Form gekostet haben würden. Aber gerade darüber, welches als solche anzusehen sei, geht man auch in den neuesten und besten Fabriken nicht einig. Im Folgenden sind diejenigen

Blasenformen beschrieben, welche der Verfasser auf seinen Reisen 1880 in den besseren Fabriken angetroffen hat.

Die in England fast allgemeine, in Deutschland in der Mehrzahl der beobachteten Fälle übliche Form ist die eines stehenden Cylinders von ungefähr gleicher Höhe und Durchmesser, mit einem nach oben gewölbten Deckel und einem ebenfalls nach oben, also concav, gewölbten Boden. Der letztere wird darum einem flachen Boden allgemein vorgezogen, weil bei größerer Steifigkeit des Bodens (was besonders wegen der hohen Temperatur am Schlusse wesentlich ist), die Heizfläche eine größere als bei flachen Böden ist. Auch vermag ein solcher Boden der Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den starken hier unvermeidlichen Temperaturwechseln ohne bleibende Deformation zu folgen, während ein flacher Boden sich leicht werfen oder gar reißen könnte. Letzteres würde auch bei nach außen gewölbten Böden vermieden werden; aber diese würden ein lange nicht so günstiges Verhältniß zwischen Kesselinhalt und Heizfläche geben, als die nach innen gewölbten, sind nicht so leicht einzumauern, und sind schon darum nicht brauchbar, weil man bei dieser Form nicht gut das Pech vollständig durch einen Hahn ablassen kann.

Man macht solche Blasen stets von bedeutender Größe, erstens um weniger Arbeitslohn für Feuerung und Aufsicht zu brauchen, zweitens weil die Trennung der Producte nach ihren Siedpunkten um so leichter möglich ist, je größer das Quantum ist, welches bei jeder Operation behandelt wird. Die kleinsten Blasen dieser Art dürften auf eine Füllung von 6 t Theer eingerichtet sein, und manchmal zieht man diese Dimension absichtlich vor, weil man die Beschickung dann in 10 bis 12 Stunden abarbeiten und mithin Nachtsarbeit vermeiden kann. Die großen englischen Werke haben aber größere Blasen, von 10 bis 20 t Inhalt, seltener darüber, und die deutschen Blasen sind noch größer, nämlich 20, 25, selbst 50 t Inhalt. Ob man so große Gefäße, wie die letzterwähnten, anwenden sollte, ist doch fraglich; die richtige Dimension scheint um 20 t herumzuliegen. Die von dem Verfasser selbst früher gebrauchten Blasen faßten 22 t Theer; sie waren 3,65 m weit und 3,34 m hoch von dem Bodenrande bis zum Anfange der oberen Wölbung.

Nach Watson Smith sollte jede neue Blase probirt werden, ob sie vollkommen dicht ist, indem man sie, nachdem sie auf ihren Sitz gebracht worden ist, mit einem Dampfkessel in Verbindung bringt, und nach Verschluß sämmtlicher Oeffnungen Dampf von etwa $2^1/_2$ Atmosphären einbläst (selbstredend muß ein Lufthahn offen bleiben, bis alle Luft verjagt ist). Man kann sich so überzeugen, ob alle Fugen dicht sind.

Derselbe macht darauf aufmerksam, daß eine große Schwierigkeit für das dichte Anbringen des gußeisernen Helmes darin besteht, daß die gewölbte Decke meist aus mehreren Stücken zusammengenietet ist, welche an den Stoßfugen durch das Uebergreifen der Bleche Unebenheiten darbieten und eine gute Verbindung mit dem Flansche des Helmes sehr erschweren. Man kann dies vermeiden, wenn man entweder den ganzen Blasendeckel aus einem einzigen Stücke treiben läßt, mit einer kreisförmigen Mittelöffnung für den Helm[1]), oder wenn man auf den

---

[1]) Dies dürfte bei größeren Blasen sehr theuer kommen; in ganz England giebt

wie gewöhnlich aus mehreren Stücken, natürlich auch mit einer centralen Oeffnung, zusammengenieteten Deckel um diese Oeffnung herum einen schmiedeeisernen Ring im glühenden Zustande festhämmert, so daß er sich den Unebenheiten der Stoßfugen anpaßt, dann die Nietstellen markirt, den Ring wieder abnimmt und nach Durchstoßen der Nietlöcher aufnietet. An diesen Ring, dessen Innenrand ganz eben ist, wird nun der Flansch des Helmes angebolzt.

Als Kitt wendet man wohl fast allgemein den bekannten Rostkitt aus Eisenbohrspänen, Salmiak und Schwefel, befeuchtet mit ein wenig Ammoniakwasser, an. Watson Smith empfiehlt einen Kitt aus 2 Gewthln. Eisenbohrspänen, 2 Gewthln. gesiebtem Aetzkalk, $1\frac{1}{4}$ Gewthln. Kochsalz, $\frac{1}{2}$ Gewthl. Schwefelblumen, gut gemischt und mit Ammoniakwasser zu Breiconsistenz angemacht. Wenn dieser Kitt erhärtet in der Hitze der Blase ausgesetzt gewesen ist, wird er steinhart und widersteht dem Feuer sehr gut. — Statt aller Kitte wird man wohl besser, wo es immer angeht, die fast unverwüstliche Asbestpappe anwenden.

Ganz abweichend von der erwähnten gewöhnlicheren Form der Theerblasen ist die von liegenden Cylindern nach Art von Dampfkesseln, wie sie in einzelnen Fabriken vorhanden ist, und auch von Girard und de Laire (S. 8) beschrieben wird. Diese haben natürlich geringere Durchmesser (selten viel über 2 m), aber größere Länge als die stehenden Blasen. Nach meinen eigenen Erfahrungen (ich hatte eine Zeit lang eine stehende Blase neben einem liegenden Cylinder in Arbeit, beide unter ganz den gleichen Umständen und von demselben Arbeiter bedient) wurde bei den liegenden Cylindern mehr Brennmaterial verbraucht und war die Neigung zum Uebersteigen in der ersten Periode der Destillation ganz erheblich größer, als bei den stehenden Blasen. Seitdem habe ich in guten Fabriken liegende Cylinder von ca. 18 t Inhalt angetroffen, welche zu voller Zufriedenheit arbeiteten. Trotzdem würde ich, mit der großen Mehrzahl der Fabriken, die stehenden Blasen vorziehen.

Eine ganz eigenthümliche Form haben die Blasen der Pariser Gasanstalt. Es sind dies kofferförmige Kessel, mit nach innen eingebogenem Boden, der aber nicht, wie bei den gewöhnlichen Blasen (Fig. 4) scharf von den Seiten aufsteigt, sondern in sanfter Krümmung in diese übergeht. Sie fassen nur 6500 kg Theer. Die Feuerzüge laufen in zwei seitlichen Kanälen rings herum. Die Gestalt der Blasen wird durch die Fig. 3 (a. f. S.) klarer werden, welche aber nur das Princip, nicht die wirkliche genaue Form der Blasen wiedergiebt. Nach der mir dort gegebenen Auskunft ziehe man diese Form von Blasen darum allen anderen vor, weil dabei der geringste Schaden durch Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den Temperaturveränderungen geschehe. Sonst wüßte man in der That keinen Grund für diese Construction anzugeben, welche von vornherein mit dem Nachtheile behaftet ist, daß man zwei Ablaßhähne (einen für jede Seite, wie bei *a* angedeutet) braucht; aber gerade jener Grund scheint durchaus nicht stichhaltig. Nach den vielfachen von mir in Deutschland und England darüber eingezogenen Erkundigungen findet man nirgends bei den sonst üblichen Blasen-

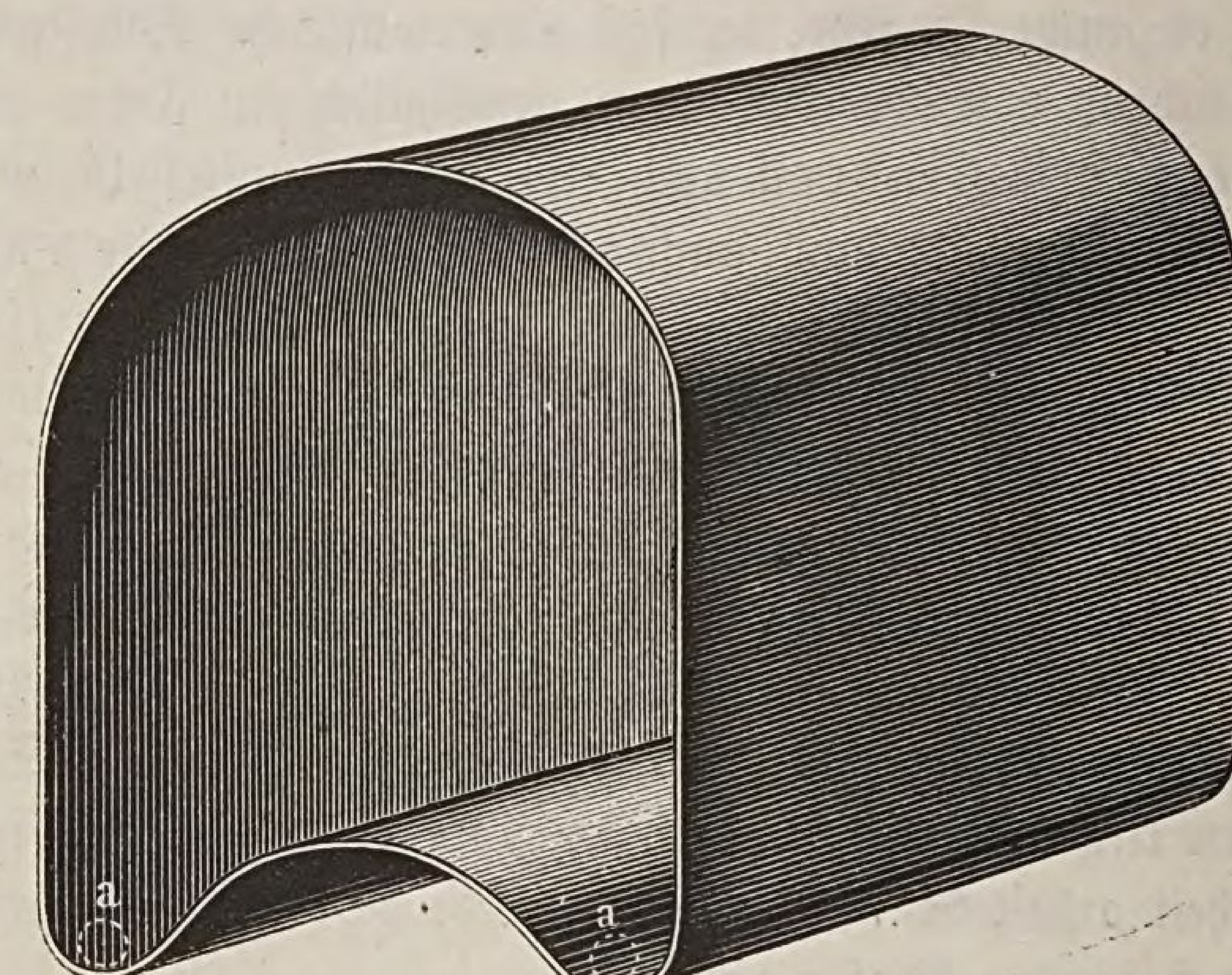
---

es nur zwei Hütten, welche Bleche von der erforderlichen Größe walzen, die natürlich sehr theuer sind. G. L.

formen irgend welche Risse oder Verbiegungen in Folge von Temperaturschwankungen, und erklärt überall die Pariser Form für sehr unzweckmäßig.

Um übrigens die Betrachtung dieser Art Blasen gleich hier zu Ende zu bringen, sei bemerkt, daß sie in folgender Art eingemauert sind. Der Boden ist wie gewöhnlich durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen. Dieses geht zweimal um die Blase herum; im unteren Feuerkanal trifft die Flamme nicht direct auf das Eisen der Blase, sondern diese ist durch einen dünnen Chamottestein dagegen geschützt. Im oberen Kanale dagegen ist das bloße Eisen dem Feuer ausgesetzt. Ich habe eine ähnliche Einrichtung nirgends anders angetroffen, habe vielmehr überall gefunden, daß das Feuer den Umfang der Blase gleich direct, ohne Verkleidung durch Chamottesteine, berührt, was auch ganz unnöthig scheint, nachdem die Stichflamme bereits an das Bodengewölbe ihre zu

Fig. 3.



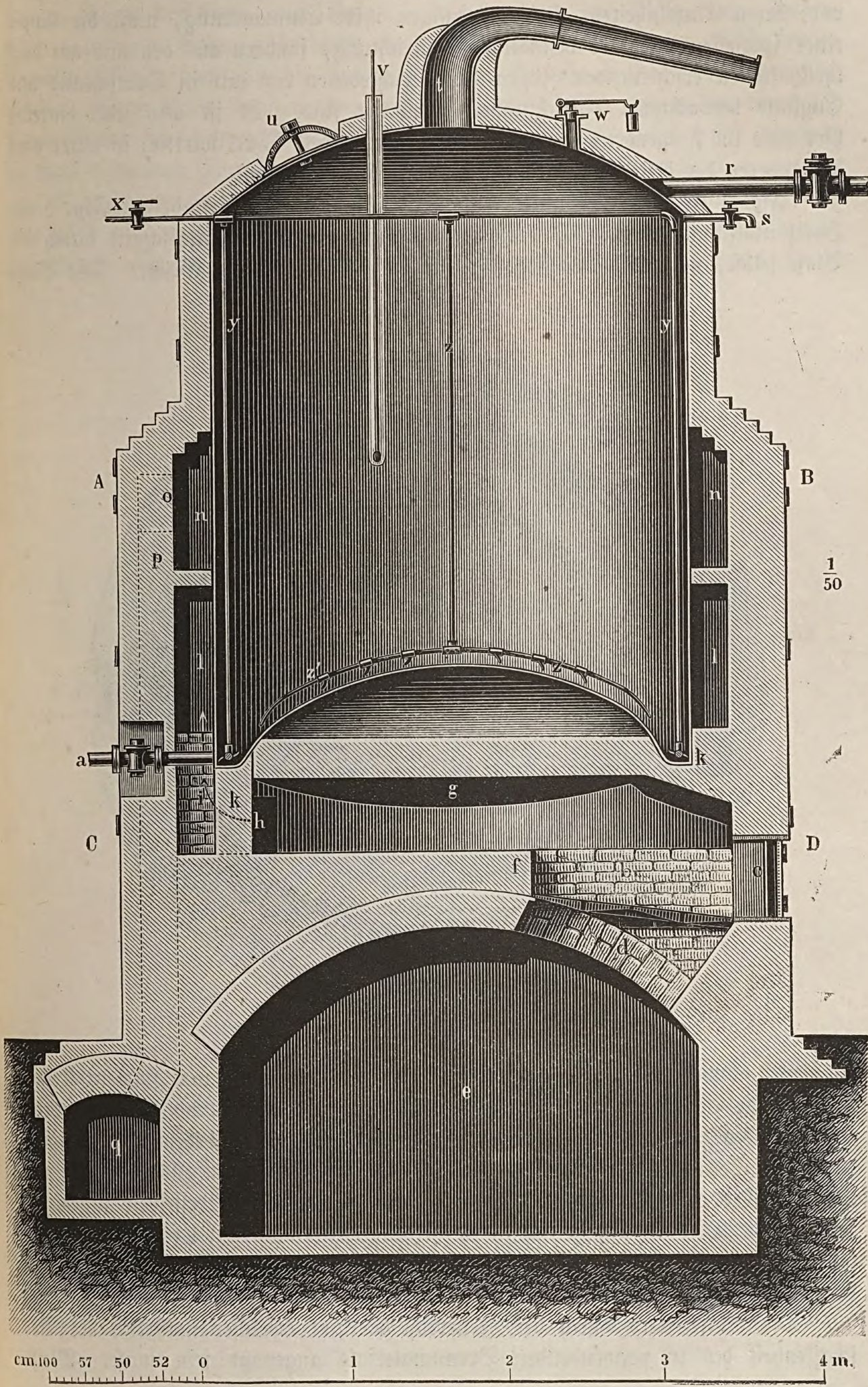
große Hitze abgegeben hat. Girard und de Laire[1]) und Wurtz[2]) erwähnten einer Einrichtung, von der man annehmen sollte, daß sie, wenn irgendwo, gerade in Paris gefunden werden würde, nämlich daß man, wenn das Niveau des Theers in der Blase sinke, die oberen Züge abschließe, und das Feuer nur in den unteren circuliren lasse, um eine Ueberhitzung der Blasenwände zu vermeiden. Dem widerspricht aber schon der gerade vorhergehende Satz, wonach die Feuerzüge überhaupt nur den unteren Theil der Blase erhitzen sollen, wonach also die eben erwähnte Einrichtung gar nicht nöthig wäre. Man hat mich denn auch in der Pariser Gasanstalt versichert, daß daselbst keine derartige vorhanden sei, und habe ich sie auch nirgend anderswo gefunden. Man legt eben die Feuerzüge von vornherein so an, daß ihr oberster Rand selbst zu Ende der Destillation noch immer unter dem Niveau des Pechs bleibt, welches ja mindestens die Hälfte vom Volum des Theers einnehmen wird.

Die verschiedenen zu einer Theerblase gehörigen Theile werden am besten gleich im Zusammenhang mit der Erklärung der Figuren 4 bis 6 beschrieben

---

1) Dérives de la houille p. 8. 2) Mat. color. p. 23.

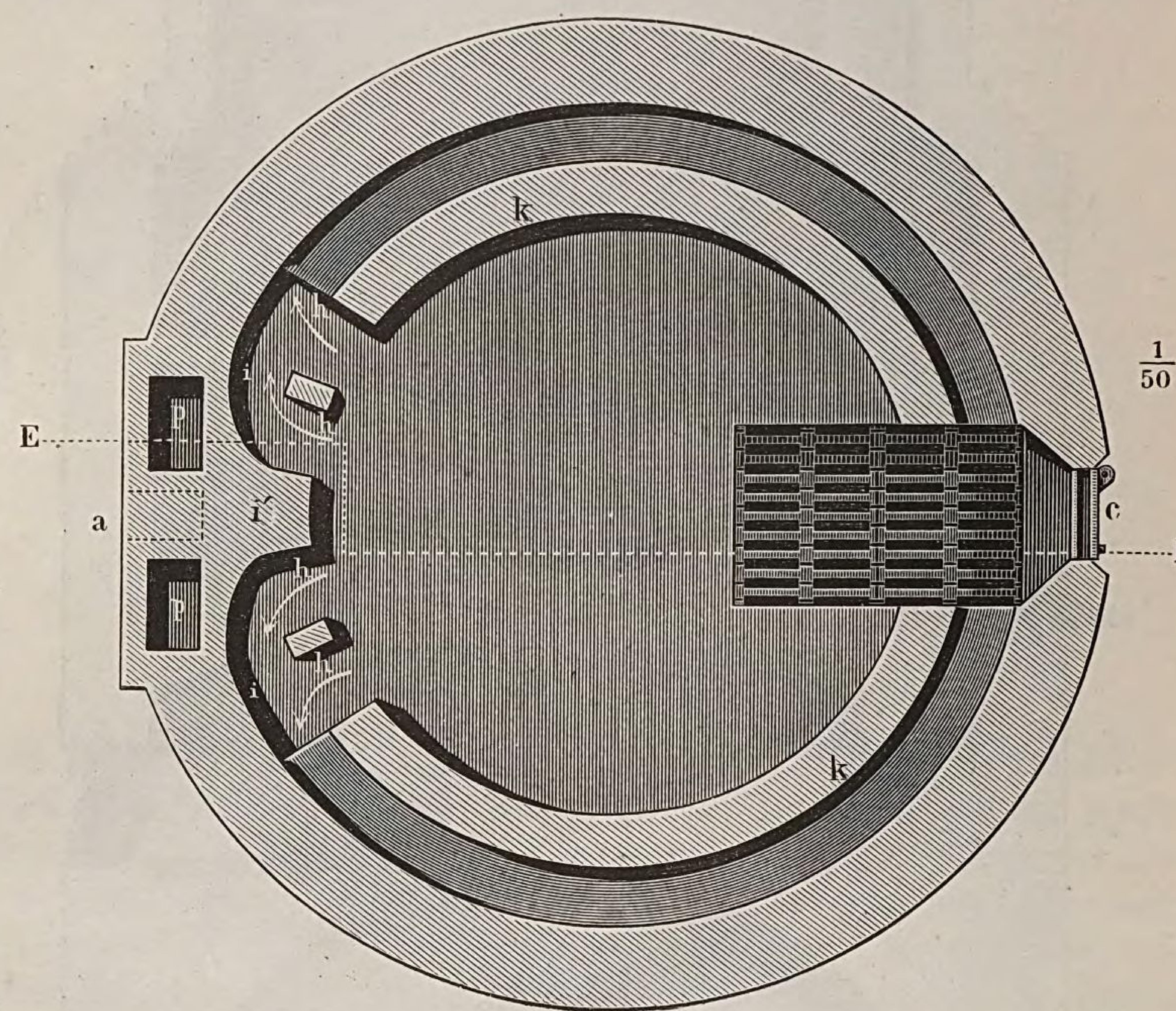
Fig. 4.


v
t
u
w
r
x
s
y
z
y
A
B
o
n
n
p
1/50
l
l
z′
z
a
k
k
g
h
C
D
f
c
d
e
q
cm.100 57 50 52 0 1 2 3 4 m.

werden. Diese stellen eine Blase zur Destillation von etwa 25 t Theer vor, deren Einzelnheiten, sowie diejenigen ihrer Einmauerung, nicht die Copie einer speciellen irgendwo befindlichen Einrichtung, sondern aus den mir am vortheilhaftesten erscheinenden Zügen der verschiedenen von mir in Deutschland und England beobachteten Einrichtungen combinirt sind. Es ist also jeder einzelne hier (wie im Folgenden) angegebene oder abgebildete Theil wirklich in einer oder der anderen der besten und größten Fabriken im Gebrauch.

Fig. 4 ist ein Querschnitt nach der Linie *EF* der Grundrisse, Fig. 5 ein Horizontalschnitt durch *CD* der Fig. 4, Fig. 6 ein Horizontalschnitt durch die Blase selbst, nach *AB* der Fig. 4, alles in $1/_{50}$ natürlicher Größe. Die Blase

Fig. 5.



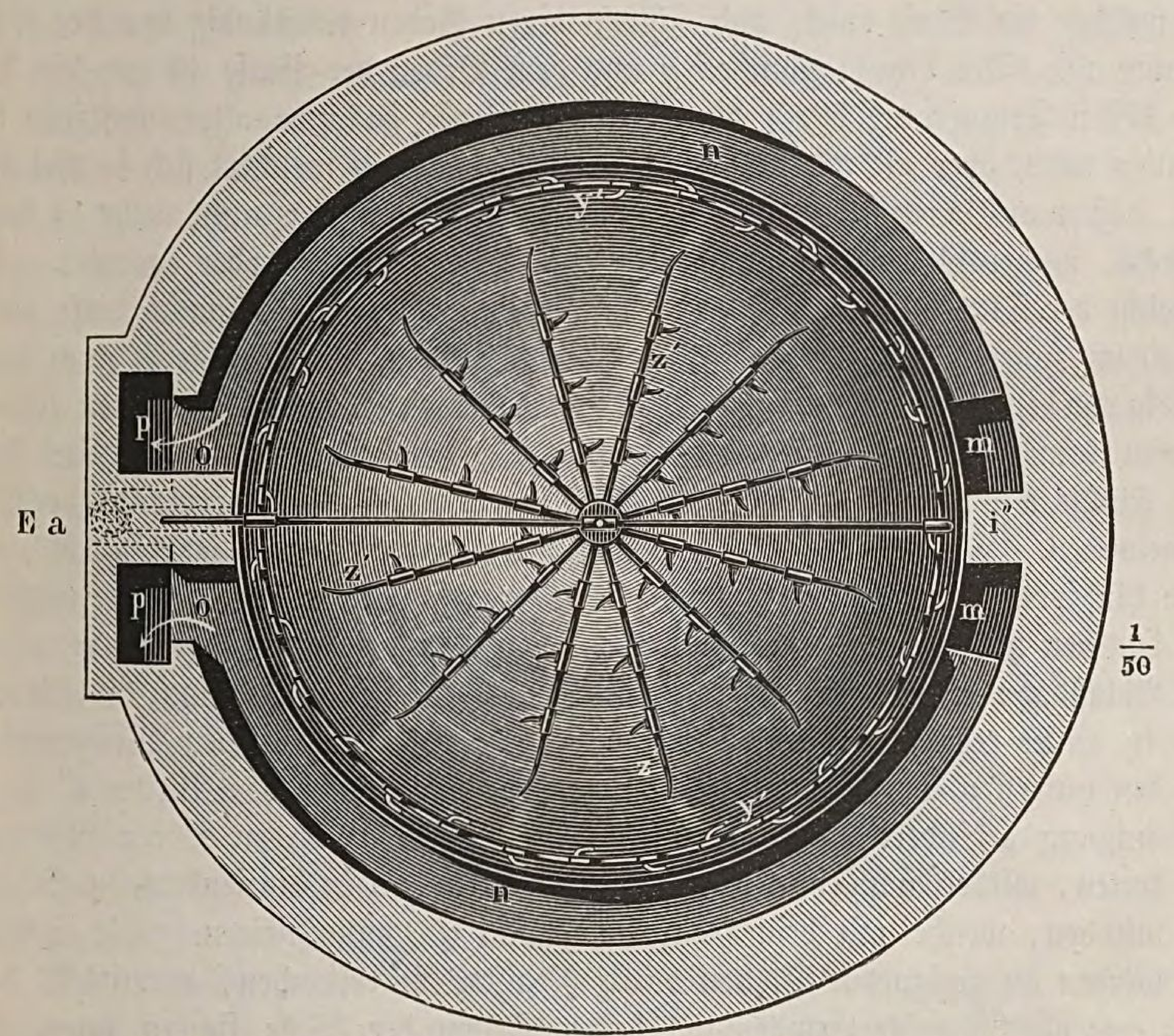
ist hier 3 m weit und 3,5 m hoch (ohne den Dom), von 10 mm starkem Kesselblech. Die Einwärtswölbung des Bodens entspricht annähernd der Auswärtswölbung des Deckels. Man kann der Blase eine ganz unbedeutende Neigung nach der Seite des Ablaßhahns *a* zu geben, welcher jedenfalls so dicht wie möglich über dem Boden oder sogar in dem flachen Theile desselben angebracht sein muß. Dies ist namentlich zu empfehlen, wenn man auf hartes Pech arbeitet; wo man, wie in Deutschland gewöhnlich, weiches Pech macht, ist es nicht so dringend nöthig.

Die Blase wird durch den Feuerrost *b* erhitzt, welcher natürlich der Beschaffenheit des zu verwendenden Brennmaterials angepaßt sein muß. Meist

feuert man mit Kleinkohle, bisweilen jedoch (namentlich wo die Gasfabriken ihren eigenen Theer destilliren) mit Kokes. Letzteres kann der Blase dann schaden, wenn man ihren Boden nicht durch ein denselben völlig vom Feuer abschließendes Gewölbe schützt; doch soll die Anwendung von Dampf zu Ende der Operation selbst in diesem Falle die Feuerung mit Kokes ermöglichen. Zuweilen, wenn die Verwerthung der Schweröle gar zu schwierig ist, wird mit diesen selbst gefeuert; die dazu dienenden Einrichtungen werden in dem 7. Capitel beschrieben werden.

Der Feuerraum ist durch eine Thür *c* von der Außenseite zugänglich, und man wird selbstverständlich da, wo eine Anzahl von Blasen arbeiten, dieselben in einer Reihe anlegen, so daß die Feuerthüren alle nach vorn hin zeigen; jedenfalls

Fig. 6.



nach der entgegengesetzten Seite, wie der Ablaßhahn *a* für das Pech. In den meisten Fällen findet man die Aschenfälle, wie sonst gebräuchlich, durch eine große Oeffnung gerade unter der Feuerthür mit der äußeren Luft communicirend. Auf unserer Zeichnung ist aber die Einrichtung einer der größten englischen Fabriken angenommen, in welcher die Mauer unter den Feuerthüren nach vorn geschlossen ist, und die Aschenfälle sämmtlich durch eine Oeffnung *d* mit einem großen, überwölbten Canale *e* communiciren, welcher unter der ganzen Blasenreihe hinläuft und nur von beiden Enden der Batterie aus zugänglich ist. Dies gewährt völlige Sicherheit gegen Feuersgefahr für den Fall, daß der Theer in der Blase überkochen, die Vorlagen erfüllen und aus diesen auslaufen sollte. Allerdings

kann man sich gegen diese Gefahr auch anderweitig schützen, z. B. wenn man die Vorlagen so anlegt, wie es weiter unten beschrieben werden soll, wobei selbst beim Uebersteigen von Theer gar nichts davon an die Blasenfeuerung kommen kann. Aber die hier gezeichnete Einrichtung ist auch wirksam im Falle eines zufälligen Röhrenbruches, und namentlich, wenn das Helmrohr springen sollte; die massenhaft ausströmenden Theerdämpfe können sich dann nicht, wie bei einem gewöhnlichen Feuer, im Aschenfall entzünden. Auch gestattet der unterirdische Canal *e* große Reinlichkeit. — Recht gut ist es, wenn unter dem Roste ein Dampfrohr mündet, um den Zug zu befördern, Ueberhitzung des Rostes und Feuerraumes zu verhüten und dadurch Schlackenbildung zu vermeiden.

Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *f* und unter dem Gewölbe *g* hin. Letzteres ist als Tonnengewölbe von der kreisförmigen Mauer *kk* aus geschlagen, auf welcher die Blase ruht, und schließt deren Boden vollständig von der Stichflamme ab. Der Raum zwischen *g* und dem Boden der Blase ist nur ein Luftbad, dessen Temperatur durch die unter *g* spielende Flamme allerdings stets hoch erhalten wird, aber nie übermäßig steigen kann. In *g* speichert sich so viel Hitze auf, daß man in dem letzten Stadium der Operation gar nicht mehr zu feuern braucht, namentlich wenn man dann mit Dampf arbeitet oder evacuirt. Das Gewicht der Theerblase, welche auf der Ringmauer *kk* ruht, macht diese letztere zu einem sicheren Widerlager für das Schutzgewölbe, welches sonst ganz unabhängig von dem Feuerungsmauerwerk ist und daher ohne Störung desselben erneuert werden kann, wenn es ausgebrannt ist. Die Flamme zieht dann weiter durch vier Füchse *hh* in zwei verticale Canäle *ii*, um an den Cylindermantel der Blase zu gelangen. Der massive Pfeiler *i'* zwischen den Canälen *ii* setzt sich bis ganz oben hin fort. In ihm liegt, vor dem Feuer geschützt, aber durch die unmittelbar daneben hin laufenden Canäle *ii* und *pp* warm gehalten, das Rohr, welches den Ablaßhahn *a* mit der Blase verbindet. Der Pfeiler *i'* zwingt die Flamme, sich in einen rechten und linken Strom zu theilen, welche in dem Ringcanale *ll* um den untersten Theil der Blase herumgehen, vorn durch den Pfeiler *i''* an der Vereinigung gehindert werden, durch die Füchse *mm* in den oberen Ringcanal *nn* treten, wieder nach hinten gehen und durch *oo* in die senkrechten Schächte *pp* münden, welche mit dem Hauptrauchcanal *q* communiciren. Die Schächte *pp* werden an geeigneten Stellen durch Register unterbrochen, vermittelst derer man eine gleichförmige Erwärmung beider Seiten der Blase sichern kann. Bei niedrigeren Blasen würde man mit einem einzigen Ringcanale ausreichen, dessen Abfallschächte dann vorn, d. h. an der Seite der Feuerung angebracht sein müßten. Die beste Weite des Ringcanals ist etwa 225 bis 300 mm.

Die Umfassungsmauer muß, soweit die Feuercanäle laufen, mindestens 0,38 m stark sein, und sollte dann noch (wie in Fig. 4 angedeutet) durch einige starke Bandagen armirt sein. Oberhalb der Feuercanäle ist die Blase zum Schutze vor Wärmestrahlung mit einer 0,22 m dicken Mauer umgeben; diese setzt sich auch noch über den Deckel und am besten auch noch über den ansteigenden Theil des Helmes *t* fort. Ein solcher Schutz gegen zu schnelle Abkühlung ist um so nöthiger, wenn, wie das zu empfehlen ist, die Theerblasen ganz im Feuer stehen oder doch nur mit einem leichten Wetterdache, etwa von gewelltem

Eisenblech, bedeckt, sonst aber frei sind. Etwaige Explosionen oder Brände sind dann viel weniger zerstörend, als wenn sich die Blasen in einem massiven Gebäude befinden. Wenn die Blasen frei stehen, überzieht man das Mauerwerk am besten mit geschmolzenem Pech zum Schutz gegen Regen.

Die englischen Blasen sind gewöhnlich einfacher eingemauert. Das Schutzgewölbe reicht nur soweit der Rost geht, oder ein wenig weiter; von da ab bespült die Flamme gleich den Boden der Blase, geht dann hinten hinauf, in einem Ringcanale um die Blase (welche auf einem Mauerringe steht) herum, und in den Abfallcanal zum Schornstein (Fig. 7).

Zur Ausrüstung der Blase gehören folgende Stücke. Die Füllung geschieht durch das mit Schieberhahn oder sonst verschlossene Gußeisenrohr *r*, das man gern recht weit (etwa 0,15 m) nimmt, um nicht zu viel Zeit mit dem Füllen der Blase zu verlieren. Wo man nicht den Theer einpumpt, sondern ihn von einem höher gelegenen Reservoire einfließen läßt, bringt man wohl auch nur ein Füllloch an, das man später durch einen conischen Eisenpflock oder eine Schraube verschließt. Daneben braucht man ein Luftloch, durch welches man zugleich auch den Flüssigkeitsstand messen kann; besser als beides aber ist ein 25 mm weiter Ueberlaufhahn *s*. Durch diesen entweicht zuerst die Luft; kommt Theer, so hört man sofort mit der Speisung auf und schließt *s*. Auch ist wohl noch ein besonderer Lufthahn vorhanden. Es ist aber schon oben (S. 85) angegeben worden, daß man nach dem Anheizen, während dessen sich das Wasser oben auf dem Theer ansammelt, das erstere von Zeit zu Zeit durch Oeffnen von *s* entfernen kann, was für den Gang der Arbeit von sehr großem Vortheil ist.

Zum Ablassen des Pechs dient der Hahn *a*, von welchem schon früher die Rede war, und welcher später noch genauer beschrieben werden soll. Statt diesen durch ein Rohr von 0,10 m Weite, wie hier, mit der Blase zu verbinden, bringt man manchmal an dieser einen größeren, etwa 0,3 m weiten Stutzen an, welcher durch das Mauerwerk nach außen vorragt und in welchem der Hahn *a* direct steckt. Wenn die Einmauerung wie hier gemacht ist, bleibt das Rohr stets heiß genug, um das Pech darin nie erstarren zu lassen. Man kann aber auch ohne einen Hahn arbeiten, wenn man das Pech mittelst eines Steigerohres durch Dampf herausdrückt (vgl. später).

Die Dämpfe werden durch den gußeisernen Helm *t* abgeleitet, welcher sich von 0,3 m bis auf 0,15 m verjüngt und dann in ein gleich weites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt. Man bringt bisweilen an der Basis des Helmes im Innern eine Rinne an, welche die in dem aufsteigenden Theile des Helmes sich condensirenden Flüssigkeiten direct nach außen führt, um sie nicht wieder in die Blase zurücktropfen zu lassen, was ein Aufschäumen hervorrufen kann. Diese Einrichtung ist kaum nöthig, wenn man den aufsteigenden Theil des Helmes mit schlechten Wärmeleitern umgiebt. Zuweilen, aber nur hier und da, mündet in den Helm ein Dampfrohr, um denselben bei vorkommenden Verstopfungen durch Durchblasen frei machen zu können. Es wird aber bei einem Helme von obiger Weite, wenn derselbe nur ein wenig Fall hat, nicht vorkommen können, daß er sich verstopft. Ueber die Verbindung des Helmes mit dem Blasendeckel vergl. oben S. 88.

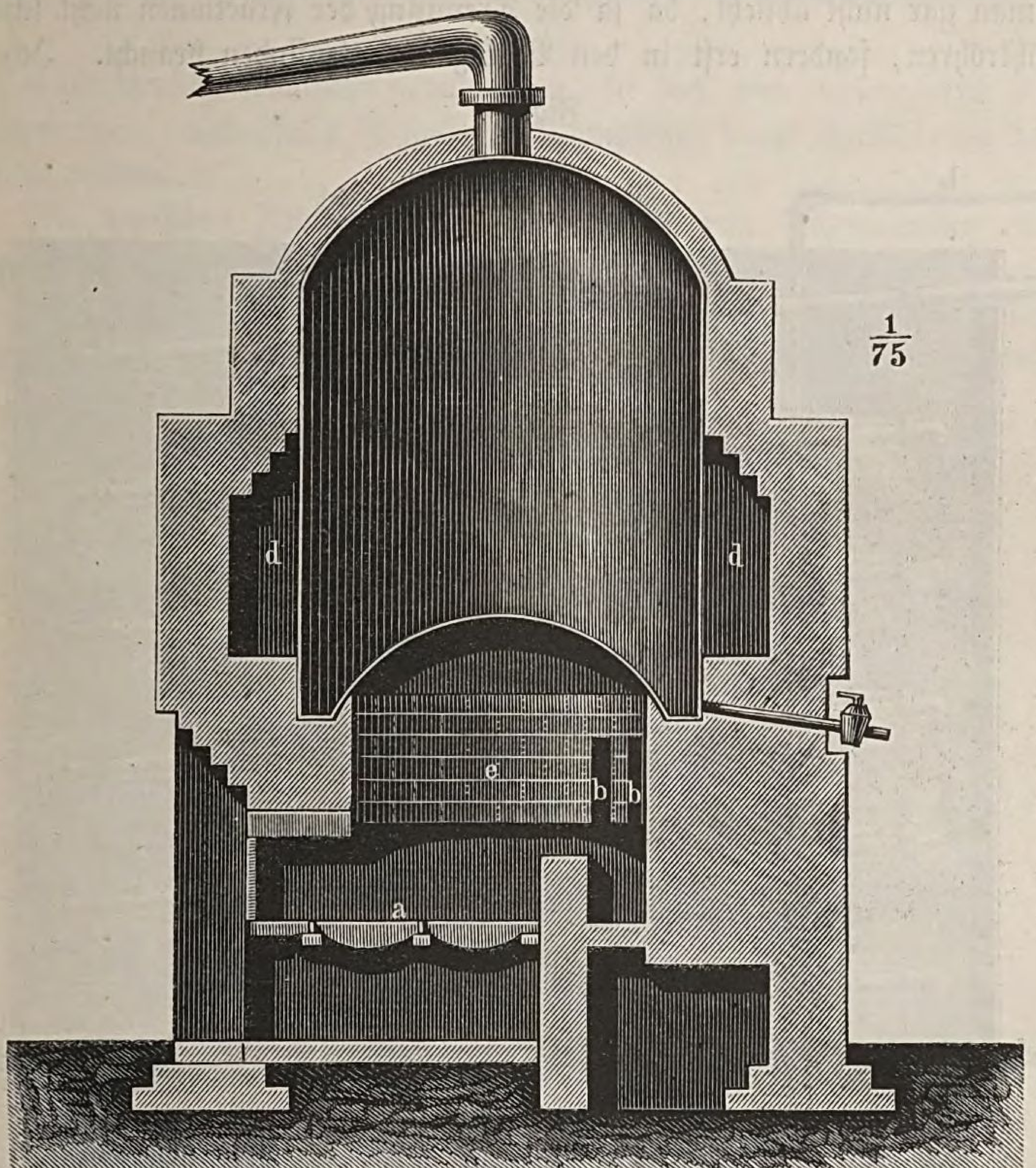
Jede Theerblase muß ein Mannloch haben. Hier ist dieses bei *u* wie bei einem Dampfkessel angegeben, also durch einen mit Schraubenbügel angepreßten Deckel verschlossen; zur Dichtung wird man entweder einen Wulst von fettem Thon oder einen Ring von Asbestpappe nehmen. An manchen Orten versieht aber der Mannlochdeckel zugleich die Function eines Sicherheitsventils. Er besteht dann aus einer auf einen entsprechenden Stutzen lose aufgelegten Platte, deren Verbindungsfugen mit dem Stutzen nur mit irgend welchem, nicht sehr hart werdenden Cemente verstrichen sind. Steigt der Druck in der Blase aus irgend welcher Ursache zu hoch, so wird nur der Deckel abgeworfen, ehe Schaden entstehen kann. Mangels einer ähnlichen Vorrichtung sollte jedenfalls ein wirkliches Sicherheitsventil vorhanden sein, wie es hier bei *w* gezeichnet ist; doch finden sich noch immer viele Theerblasen ohne ein solches. Recht zweckmäßig ist auch (nach Privatmittheilung von Herrn J. Brönner) die Anbringung eines vom Helme seitlich abführenden Rohres mit einem sich nach unten öffnenden Sicherheitsventile, um beim Uebersteigen des Theers denselben an eine im Freien befindliche, vor Feuer geschützte Stelle zu führen. — Endlich ist noch Anbringung eines Thermometers *v* zu empfehlen, welches in einem unten verschlossenen und mit Eisenfeile oder Quecksilber gefüllten Eisenrohre eingeschlossen ist, das bis etwa über die halbe Tiefe der Blase hinabreicht. Statt dessen haben manche Fabriken Pyrometer von einer der verschiedenen Constructionen, welche meistens nicht sehr verläßlich in ihren Angaben sind. Wenn man im letzten Stadium nicht mit Dampf arbeitet, kann man keinenfalls ein Quecksilberthermometer anwenden, da ja Quecksilber schon bei 360° siedet. Man muß dasselbe also schon vorher aus dem oben erwähnten Eisenrohr herausnehmen. Uebrigens darf man für alle Zwecke dieser Fabrikation auch nicht außer Acht lassen, daß Quecksilberthermometer, welche längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, durch Deformirung des Gefäßes ihre fixen Punkte ganz erheblich ändern (man hat solche Aenderungen bis zum Betrage von 14° constatirt) und daher von Zeit zu Zeit wieder mit einem Normalthermometer verglichen werden müssen. Wenn man dieses unterläßt, können Fehler im Betriebe der Fabrik und Streitigkeiten mit Verkäufern oder Käufern die Folge sein.

Man bemerkt in der Zeichnung noch ein Rohrsystem *xyz* zur Einführung von Wasserdampf in die Blase. Wir werden später sehen, daß man in der Mehrzahl der Fabriken jetzt zu Ende der Operation Dampf einleitet, meist in überhitztem Zustande. Dies geschieht gewöhnlich nur durch ein Röhrenkreuz, mit Löchern in den Armen zum Ausströmen des Dampfes über dem Boden. Hier ist die vollkommenere Einrichtung wiedergegeben, welche in dem englischen Patente von Trewby und Fenner (Nr. 3613, vom 9. September 1879) angegeben ist. Der Dampf wird durch ein 25 mm weites Rohr mit Hahn *x* eingeführt, welches im Innern der Blase drei abwärts steigende Seitenröhren *yzy* abgiebt. Von diesen communiciren *yy* mit einem ringförmigen Rohre *y'*, das in dem tiefsten Theil der Blase liegt, und *z* mit einem Systeme von Zweigröhren *z'z'*, welche den ganzen Boden der Blase bedecken. Sowohl von *y'* als von *z'z'* gehen eine große Menge von offenen leichtgekrümmten Ausströmungsröhrchen mit verengter Mündung ab. Durch diesen Apparat wird der in *x* einströmende

Dampf in sehr viele dünne Strahlen getheilt, welche alle Theile des Bodens der Blase bestreichen, eine Ueberhitzung derselben verhindern und die Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe mit sich fortreißen. In Folge der großen Oberfläche der Vertheilungsröhren überhitzt sich der Dampf schon in denselben, ehe er zum Ausströmen gelangt, und kann man deshalb einen eigenen Ueberhitzungsapparat entbehren.

Die gewöhnliche Art der Einmauerung von englischen Theerblasen zeigt Fig. 7 (nach einer Skizze in Chemistry applied to the Arts and

Fig. 7.



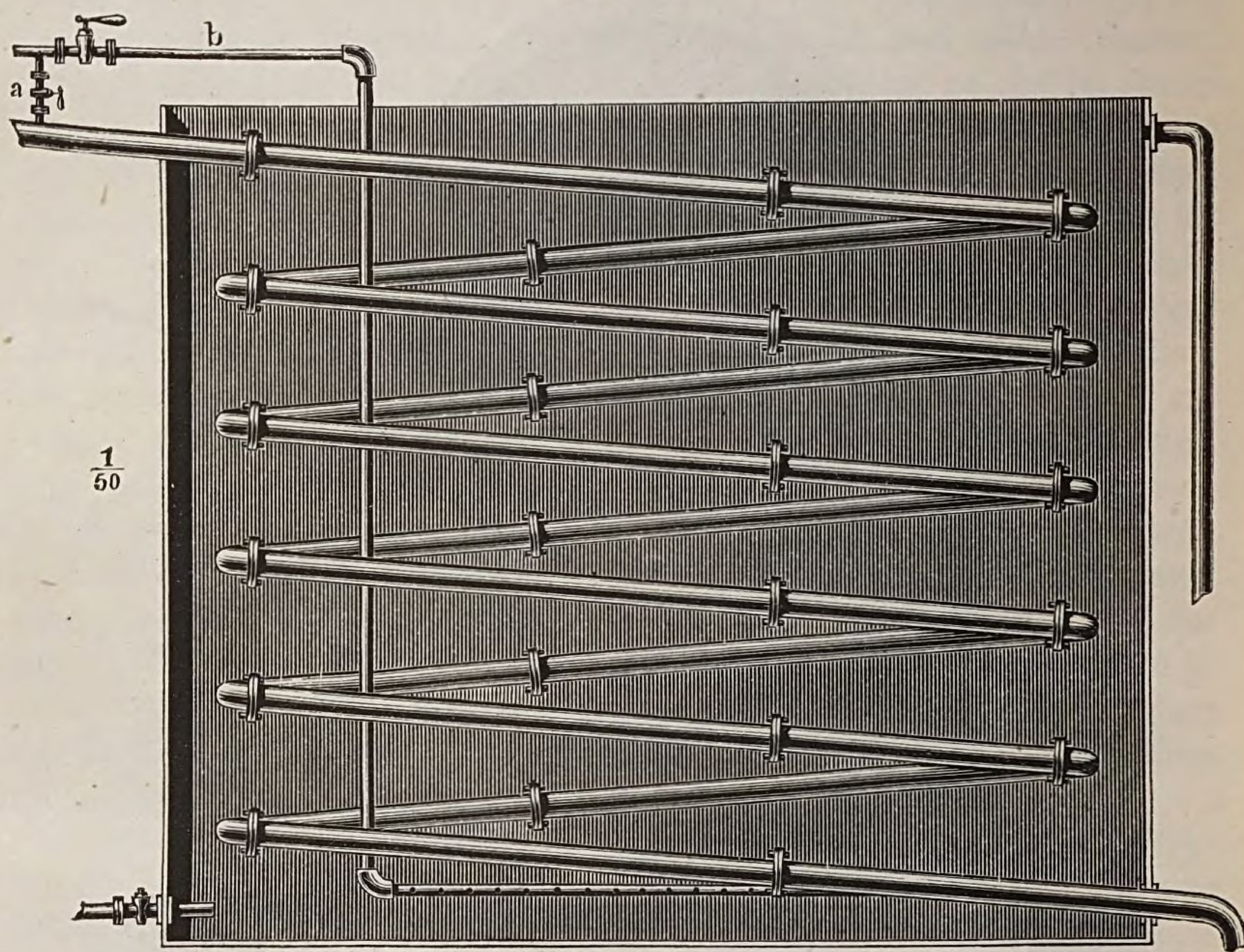
Manufactures, London bei Wm. Mackenzie, Vol. I, p. 499). Hier ist gar kein Schutzgewölbe vorhanden; das Feuer des Herdes *a* schlägt durch die Löcher *b* in der ringförmigen Tragmauer *e* und geht in dem ringförmigen Zuge *d* einmal um die Blase herum. Zur Unterstützung der ringförmigen Tragmauer wendet man wohl auch noch eiserne Querträger an, welche jedoch schnell wegbrennen dürften.

Die Abbildungen in Bolley's Chem. Technol. der Spinnfasern, S. 210 ff., Fig. 46 bis 50, beziehen sich gar nicht auf Steinkohlentheer, sondern auf Braunkohlentheer.

Condensationseinrichtungen.

An die Beschreibung der Blasen wollen wir gleich diejenige der Condensationseinrichtungen schließen. Bei Girard und de Laire[1]) ist angegeben, daß man zuweilen für eine Blase drei Kühlschlangen anbringe, welche einzeln durch Hähne zugänglich seien, und welche man nach einander zur Condensation der verschiedenen Fractionen benutze. Die mir bekannten Fabriken wenigstens haben diese Einrichtung nicht (auch nicht diejenige zu La Vilette bei Paris), deren Zweck man gar nicht absieht, da ja die Trennung der Fractionen nicht schon in den Kühlröhren, sondern erst in den Vorlagen stattzufinden braucht. Ich habe

Fig. 8.



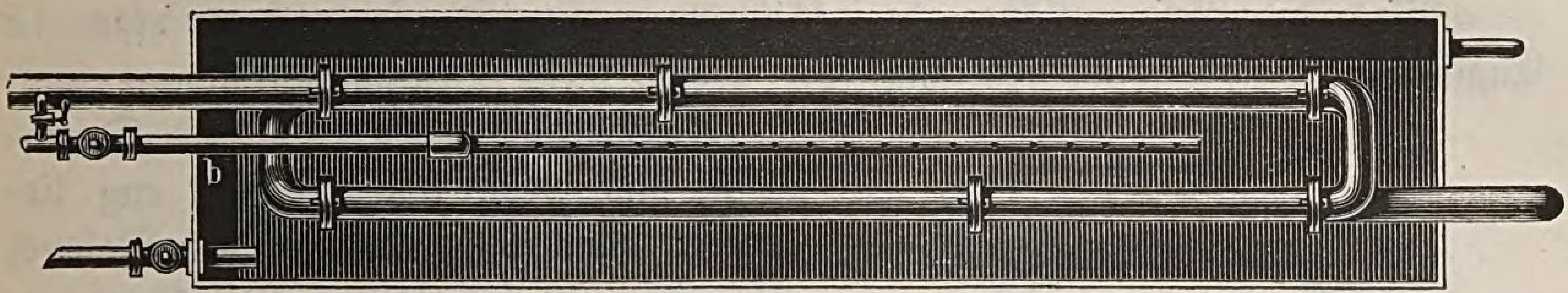
nirgends mehr als eine Kühlschlange gefunden, aber von sehr verschiedener Art. Die englischen Fabriken haben meist gußeiserne Röhren in Längen von 2,7 und 1,8 m, von 0,10 bis 0,15 m lichter Weite, durch Bogenstücke mit einander verbunden (Fig. 8 und 9). Das ganze Rohrsystem liegt, durch starke (hier nicht gezeichnete) eiserne Stützen gehalten, in einem eisenblechenen Kasten, in dem, da er sonst etwas schmal ausfällt, bisweilen zwei solcher Kühlrohre, zu verschiedenen Blasen gehörig, neben einander angebracht sind. Früher brachte man wohl an den Verbindungsbögen Reinigungsstutzen an, aber diese sind ganz unnöthig,

---

1) Dérivés de la houille, p. 8 et 10.

wenn das System hinreichend Fall hat und der Kühlbottich zu Ende der Operation warm gehalten wird. Immerhin ist es räthlich, für den Nothfall ein Dampf-

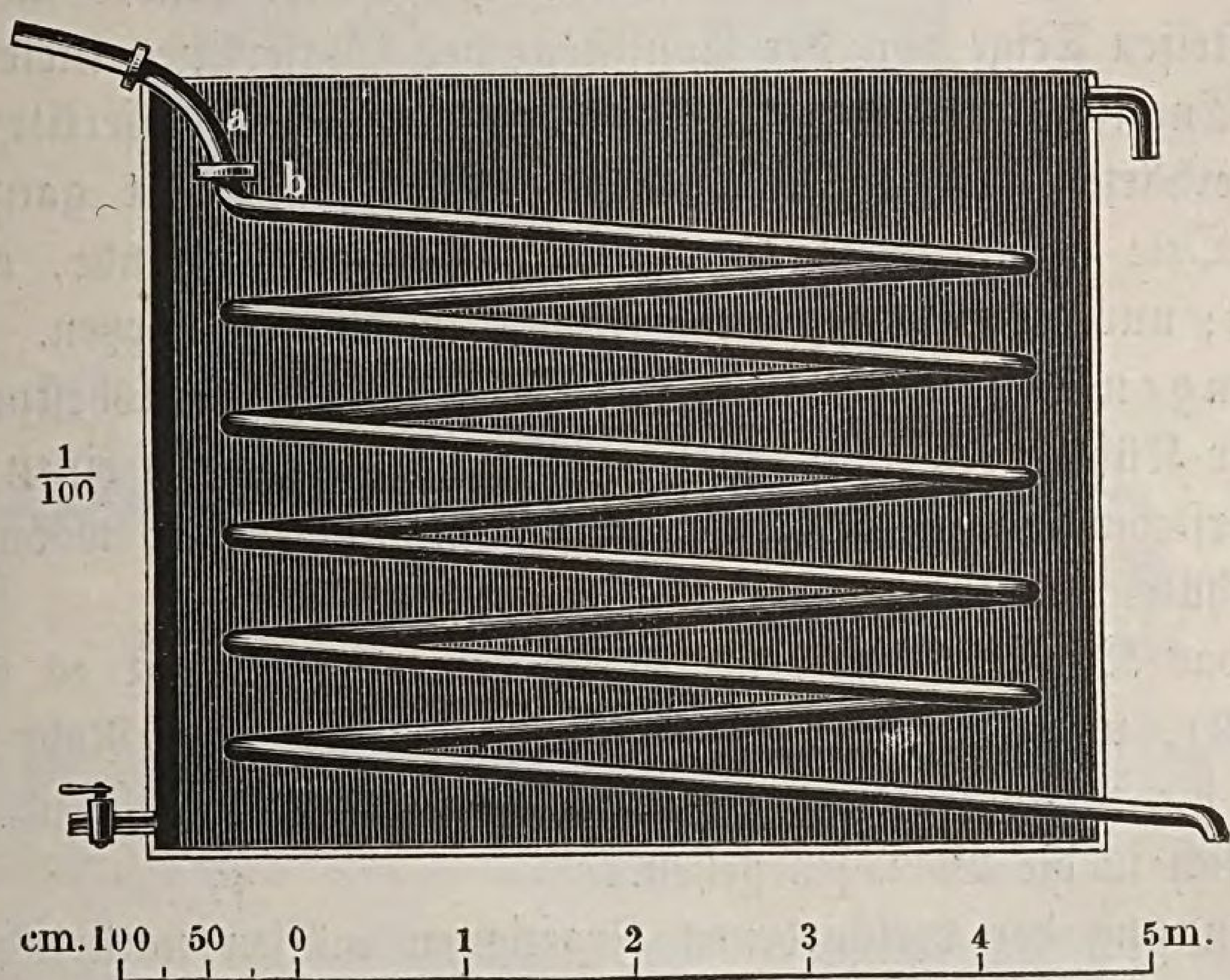
Fig. 9.



rohr *a* im obersten Kühlrohr anzubringen, so daß man dieses durch Ausblasen reinigen kann. Jedenfalls ist noch ein Dampfrohr *b* zur Erwärmung des Kühlwassers vorhanden.

Die deutschen Fabriken ziehen Kühlröhren von Schmiedeeisen oder selbst von Blei vor. Im letzteren Falle muß das von der Blase herkommende Rohr von Gußeisen *a* (Fig. 10) sich mindestens 0,3 m unter das Niveau des Kühlwassers fortsetzen, und erst dann darf sich das Bleirohr *b* anschließen; sonst könnte

Fig. 10.



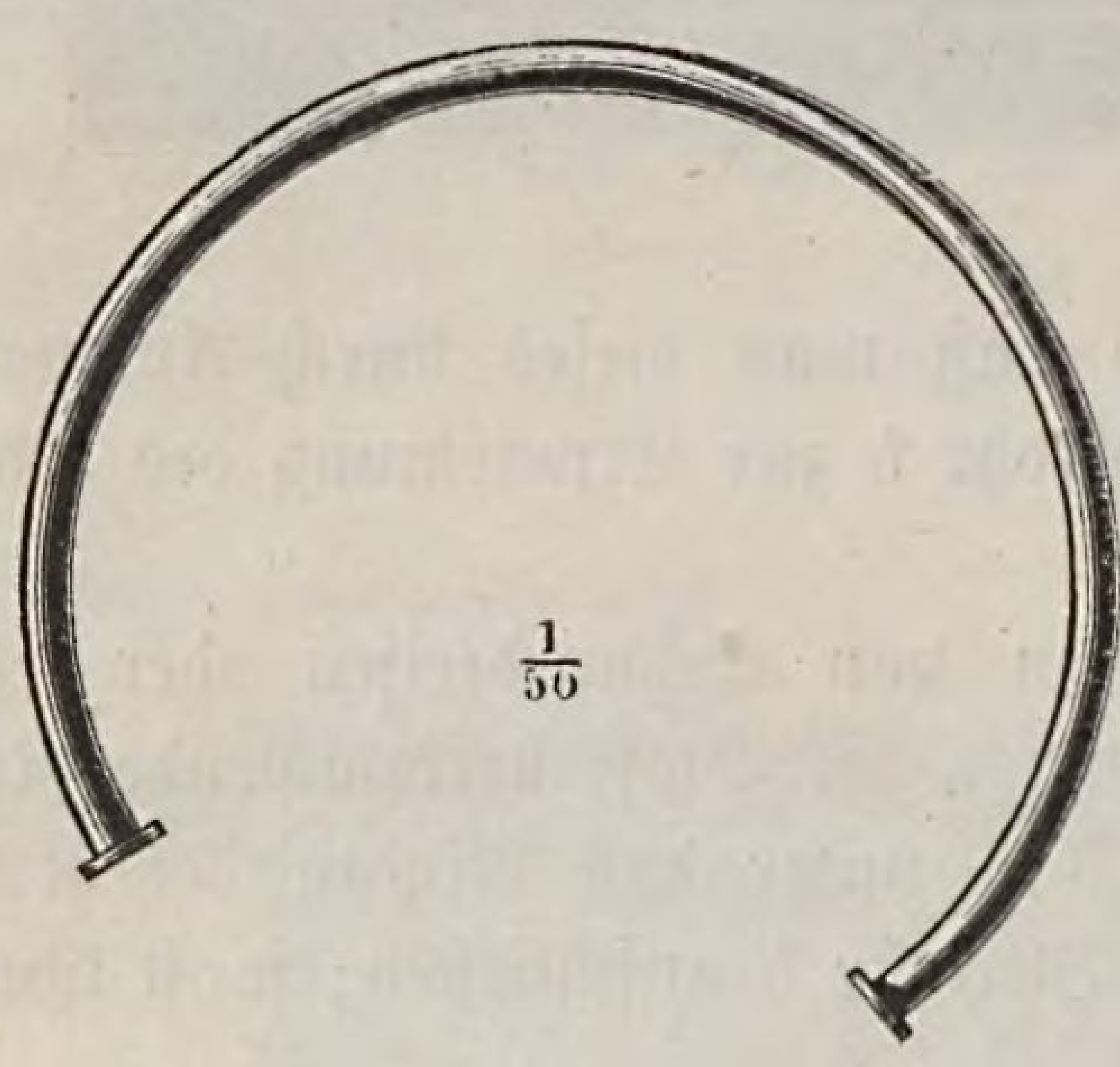
es sehr leicht vorkommen, daß das letztere im Endstadium der Destillation durch die herüberkommenden Dämpfe zum Schmelzen gebracht wird, da, wo es nicht durch Wasser abgekühlt ist.

Die Mehrzahl der deutschen Fabriken zieht zur Kühlung schmiedeeiserne gezogene Rohre von 50 mm Weite vor, welche nicht, wie die gußeisernen, an den Verbindungsstellen Unebenheiten und scharfe Winkel haben können. Die Röhren (Fig. 11, a. f. S.) werden in drei Viertel eines Kreises gebogen und durch außen aufgeschraubte Flanschen mit einander verbunden. Noch vorzüglicher sind schmiedeeiserne Schlangen aus einem einzigen Stücke, welche am Rhein angefertigt werden. In allen Fällen ruhen diese Schlangen in runden eisernen Kühlfässern,

welche, wie auch die der englischen Fabriken, ein Dampfrohr zur Erwärmung des Wassers im letzten Stadium der Destillation haben, falls dies nicht schon von selbst warm genug werden sollte. Die bleiernen oder schmiedeeisernen Röhren kühlen besser als die gußeisernen, wegen ihrer dünneren Wandung.

Was die Gesammtlänge der Kühlröhren betrifft, so rechnet man in England 42 bis 60 m Rohrlänge per Blase. In Deutschland nimmt man die Kühlbottiche etwa 2 m im Durchmesser und 2 bis 3 m tief, mit eng liegenden Schlangenwindungen des Rohres, also etwa 60 bis 100 m Rohrlänge, je nach der Größe der Blasen.

Fig. 11.



Als Kitt für die verschiedenen Rohrverbindungen ꝛc. kann man den gewöhnlichen Rostkitt aus Eisenfeilspänen, Schwefel und Salmiak verwenden. Statt dessen kann man auch einen anderen Kitt nehmen, welcher ebenso dicht hält, sich aber leichter wieder entfernen läßt. Er wird bereitet, indem man Kalk zu Hydrat löscht und das gesiebte Pulver mit wenig Wasser zu einem steifen Teige von der Consistenz des Glaserkittes knetet; man nennt ihn auch im Englischen lime-putty. Er wird wie der Glaserkitt in die Fugen eingestemmt, erhärtet nach 24 Stunden vollständig und hält ganz dicht gegen Wasser oder Oele in flüssigem oder dampfförmigem Zustande, ohne von der Hitze zu leiden; nur directem Feuer darf man ihn nicht aussetzen. Für Flanschendichtungen wendet man wohl jedenfalls am besten Asbestpappe an.

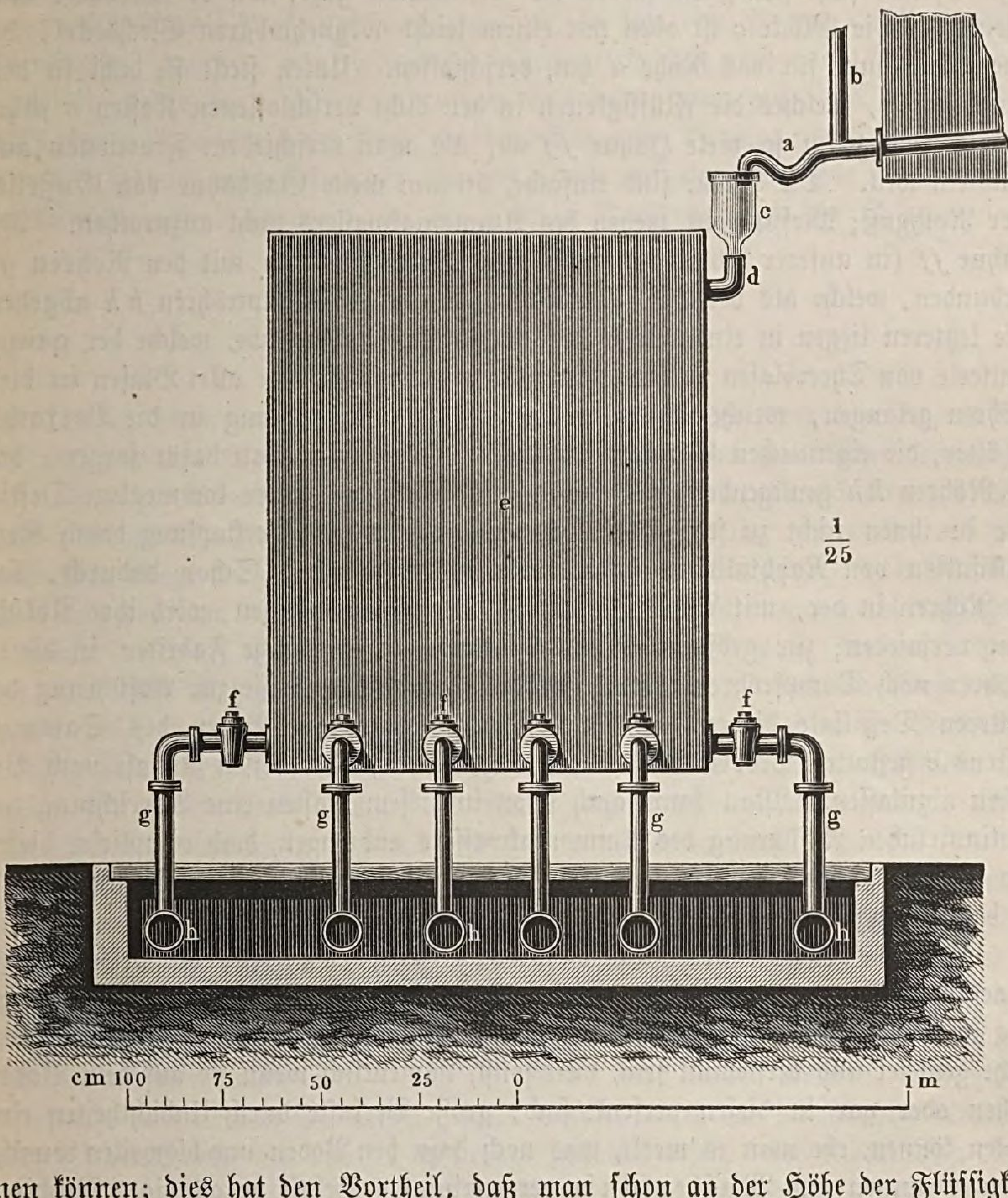
Statt der Kühlröhren kann man auch (J. Brönner) einen Doppelcylinder mit Wasserstrom in dem ringförmigen Raume anwenden, wodurch alle Verstopfungen verhütet werden.

Da wo das Kühlrohr aus dem Bottich herauskommt, ist es ein wenig gekröpft (Fig. 12), und an dieser Stelle ist ein aufsteigendes Rohr *b* angebracht, durch welches die permanenten Gase entweichen können, während die flüssigen Producte für sich in die Vorlagen gehen.

Zur Trennung der verschiedenen Fractionen müssen natürlich entsprechend viele Vorlagen vorhanden sein, und man muß das aus *a* auslaufende Product nach Belieben in eine oder die andere Vorlage treten lassen können. Es liegt auf der Hand, daß man sich hierzu sehr verschiedener Einrichtungen bedienen kann. Man muß jedoch dabei immer gewisse Punkte festhalten. Es muß z. B. dafür gesorgt sein, daß die Vorlagen für die ersten Destillate dicht verschließbar seien, um sowohl Verlust als Feuersgefahr zu verhüten. Ferner muß bei der ersten Vorlage eine Einrichtung vorhanden sein, um die Theeröle von dem Wasser ohne Weiteres abzuscheiden. Die Vorlagen für Carbolöl und für die darauf folgenden Schweröle müssen ganz leicht zugänglich sein, um die sich dort ausscheidenden Krystallmassen stets entfernen zu können. Unbedingt muß jede mögliche Vorsorge getroffen sein, um Feuersgefahr zu verhüten; die Vorlagen, wenn

sie überhaupt in der Nähe der Theerblasen liegen, müssen daher durch eine massive Mauer von dieser abgeschlossen sein. Der etwa durch einen unglücklichen Zufall in sie übersteigende Theer, welcher sehr leicht aus den Vorlagen selbst auslaufen kann, darf unter keinen Umständen den Weg zu der Feuerung der Theerblasen oder irgend welcher anderen finden. An manchen Orten sind die Vorlagen nur so groß, daß sie gerade das Product einer Blasenfüllung aufneh-

Fig. 12.



men können; dies hat den Vortheil, daß man schon an der Höhe der Flüssigkeit in ihnen den Gang der Operation in der Blase beurtheilen kann, verlangt aber selbstredend doch andere, größere Vorrathsbehälter für jede einzelne Fraction, in welche der Inhalt der Vorlagen später abzulassen ist. Man findet daher öfter die Vorlagen gleich so angelegt, daß sie eine größere Menge von Producten fassen können, wo sie dann in einiger Entfernung von den Blasen angelegt sind und die Destillate von mehreren derselben auf einmal aufnehmen können.

Statt auf die vielen möglichen Ausführungsarten dieser Theile der Fabrikeinrichtung näher einzugehen, will ich lieber nur eine solche näher beschreiben, wie ich sie in einigen der größten Fabriken getroffen habe, und wie sie mir am reinlichsten, praktischsten und sichersten zu sein scheint. Die Destillate jeder einzelnen Blase fließen aus der gekröpften Rohrmündung *a* (Fig. 12, a. v. S.) in die Glasglocke *c*, in welcher man den Gang der Arbeit gut beobachten kann. Man kann darin z. B. ein Aräometer spielen lassen, kann daraus beliebig oft Proben entnehmen, und sieht stets, wie schnell die Destillation geht, wie die Producte aussehen 2c. Die Glocke *c* ist oben mit einem leicht wegnehmbaren Blechdeckel, der einen Ausschnitt für das Rohr *a* hat, verschlossen. Unten steckt sie dicht in dem Knierohre *d*, welches die Flüssigkeiten in den dicht verschlossenen Kasten *e* führt. Aus diesem gehen so viele Hähne *ff* ab, als man verschiedene Fractionen aufsammeln will. Die Hähne sind einfache, 50 mm weite Gashähne von Gußeisen oder Rothguß; Messing ist wegen des Ammoniakwassers nicht anzurathen. Die Hähne *ff* (in unserer Abbildung sechs) sind durch Flanschen mit den Rohren *gg* verbunden, welche als verticale Abzweigungen von den Hauptröhren *hh* abgehen. Die letzteren liegen in einer im Boden versenkten Mauergrube, welche der ganzen Batterie von Theerblasen entlang läuft, so daß die Destillate aller Blasen in diese Röhren gelangen, welche schließlich in beliebiger Entfernung in die Vorrathsbehälter, die eigentlichen Vorlagen, münden. Nur muß man dafür sorgen, daß die Röhren *hh* genügenden Fall haben, und daß die später kommenden Destillate in ihnen nicht zu sehr abgekühlt werden, was eine Verstopfung durch Krystallisation von Naphtalin 2c. sicher herbeiführen würde. Schon dadurch, daß die Röhren in der, mit Bohlen bedeckten, Mauergrube liegen, wird ihre Abkühlung vermieden; zur größeren Sicherheit lassen aber manche Fabriken in diesen Röhren noch Dampfröhren laufen, natürlich nur so weit sie zur Abführung der späteren Destillate dienen. — Ein besonderer Hahn am Boden des Sammelkastens *e* gestattet, Proben aus demselben zu ziehen, oder dessen Inhalt nach Belieben abzulassen. Man kann auch schon in diesem Kasten eine Vorrichtung zur continuirlichen Abführung des Ammoniakwassers anbringen, doch complicirt dieses den Betrieb unnöthigerweise, und ist es empfehlenswerther, diese Trennung erst in den Vorlagen vorzunehmen.

Die Vorlagen oder Aufbewahrungsgefäße für die verschiedenen Fractionen können von beliebiger Gestalt sein, kasten-, cylinder-, dampfkesselförmig 2c. Sie sind wohl stets aus Eisenblech gemacht und müssen ganz besonders dicht genietet und verstemmt sein, weil sonst, namentlich wenn sie auf dem Boden stehen oder gar in diesen versenkt sind, große Verluste durch Undichtheiten eintreten können, ehe man es merkt, was noch dazu den Boden und bisweilen benachbarte Brunnen und Wasserläufe verunreinigt. Selbst vorgängiges Probiren mit Wasser kann nur die gröberen Lecke nachweisen, da die Theeröle viel leichter durch die Fugen jeder Art dringen, als Wasser. Man verabsäume also nicht, neue Gefäße erst einige Zeit zu beobachten; wenn sie im Boden versenkt sind, so muß man einige Tage lang, nachdem sie in Gebrauch genommen sind, einen freien Raum ringsherum lassen, um etwaige Lecke aufzufinden und nachbessern zu können, ehe man wieder auffüllt. Der Boden der Gefäße selbst sollte aus

einem Stücke bestehen. Daß man Schutz gegen Verrosten treffen muß, ist selbstredend.

Neuerdings zieht man es an vielen Orten vor, die Vorlagen oder doch die größeren Aufbewahrungsgefäße, in welche diese ihren Inhalt entleeren, in Form liegender oder auch stehender, dampfkesselartiger Cylinder zu bauen, um sie zugleich als Montejus zu benutzen. Statt die Flüssigkeiten aus ihnen durch gewöhnliche Pumpen aufzusaugen, was bei Theerölen wegen der Unmöglichkeit, Fette oder Kautschukdichtungen anzuwenden, große Unannehmlichkeiten hat, werden sie jetzt fast überall durch Luftdruck gepumpt, so daß eine Pumpe als Luftpumpe (Compressor) fungirt, von welcher die comprimirte Luft nach allen Vorlagen hin abgeleitet werden kann. Die comprimirte Luft drückt dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit und zwingt diese, durch ein vom Boden der Vorlage abgehendes Steigerohr mit Hähnen nach beliebigen anderen Orten aufzusteigen. Die sich bewegenden Maschinentheile kommen also gar nicht in Berührung mit den Oelen.

Behandlung der Gase.

Es ist schon vorhin von den permanenten Gasen die Rede gewesen, welche sich während der Destillation entwickeln. Dieselben sind zum Theil brennbar, doch lohnt ihre Verwerthung in dieser Beziehung wohl nie, zumal da man eine nicht unbedeutende Feuersgefahr dabei laufen würde. Sie reißen aber auf mechanischem Wege trotz aller Abkühlung wenigstens im Anfange der Destillation ein wenig von den leichter flüchtigen Theerölen mit, welche man wohl noch gern gewinnen möchte. Außerdem enthalten sie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff (vielleicht Kohlenoxysulfid) und andere unangenehm riechende Gase, und können daher wohl in manchen Fällen zu Klagen von Seiten der Nachbarn Anlaß geben. Aus den beiden letzten Gründen wird es in manchen Fällen angezeigt sein, diese Gase noch einem Reinigungsprocesse zu unterwerfen. Eine Einrichtung hierfür ist in Fig. 13 und 14 (a. f. S.) dargestellt.

Die Gasabführungsröhren sämmtlicher Kühlschlangen sammeln sich in einem Hauptrohre, welches schließlich bei *a* abfällt und in den eisernen Kasten *bc* eintritt. Dieser ist durch eine, nicht bis auf den Boden reichende Scheidewand *d* in zwei Theile getheilt. Die Abtheilung *b* ist leer und enthält nur am Boden Wasser, welches durch das Ueberlaufrohr *e* stets so hoch wie die untere Kante der Scheidewand *d* erhalten wird. *c* ist mit Kokes oder einem anderen, eine große Oberfläche darbietenden Materiale gefüllt, welches durch das durchbohrte Röhrenkreuz *f* fortwährend mit Wasser besprengt gehalten wird. Die Abtheilung dient also als Scrubber; die Gase werden durch das Wasser gewaschen, und es werden zugleich in Folge der Verlangsamung des Stromes, der großen Reibung an den Kokes, und der spülenden Wirkung des Wassers die mitgerissenen Oeltheilchen condensirt. Damit das Gas recht gut in viele einzelne Strahlen zertheilt eintritt, ist es zweckmäßig, die Unterkante der Scheidewand *d* auszuzacken, wie es Fig. 14 zeigt. In der Mehrzahl der Fälle wird man das Gas durch ein auf die Abtheilung *c* aufgesetztes Rohr ins Freie oder in einen Schornstein entweichen

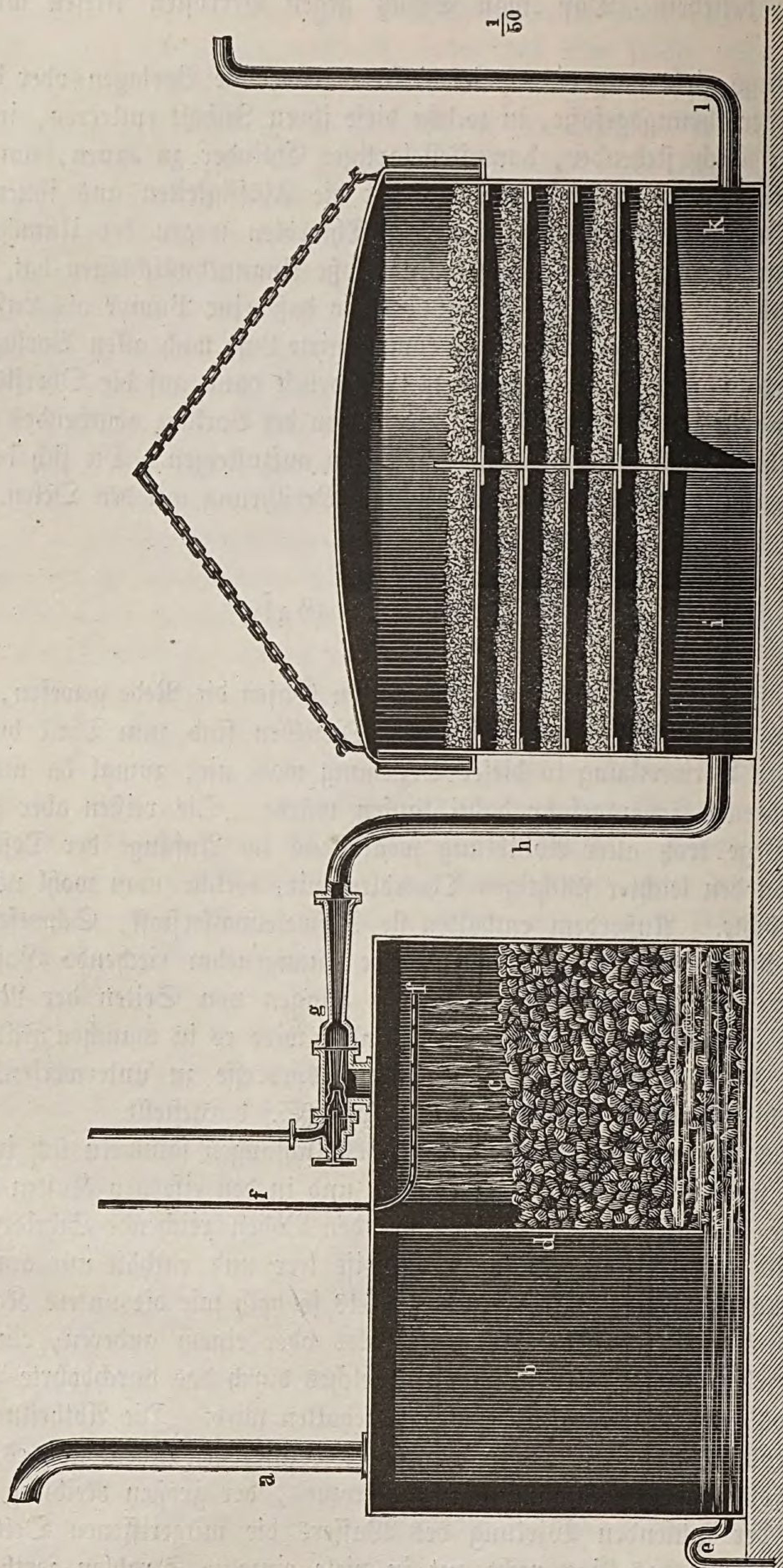
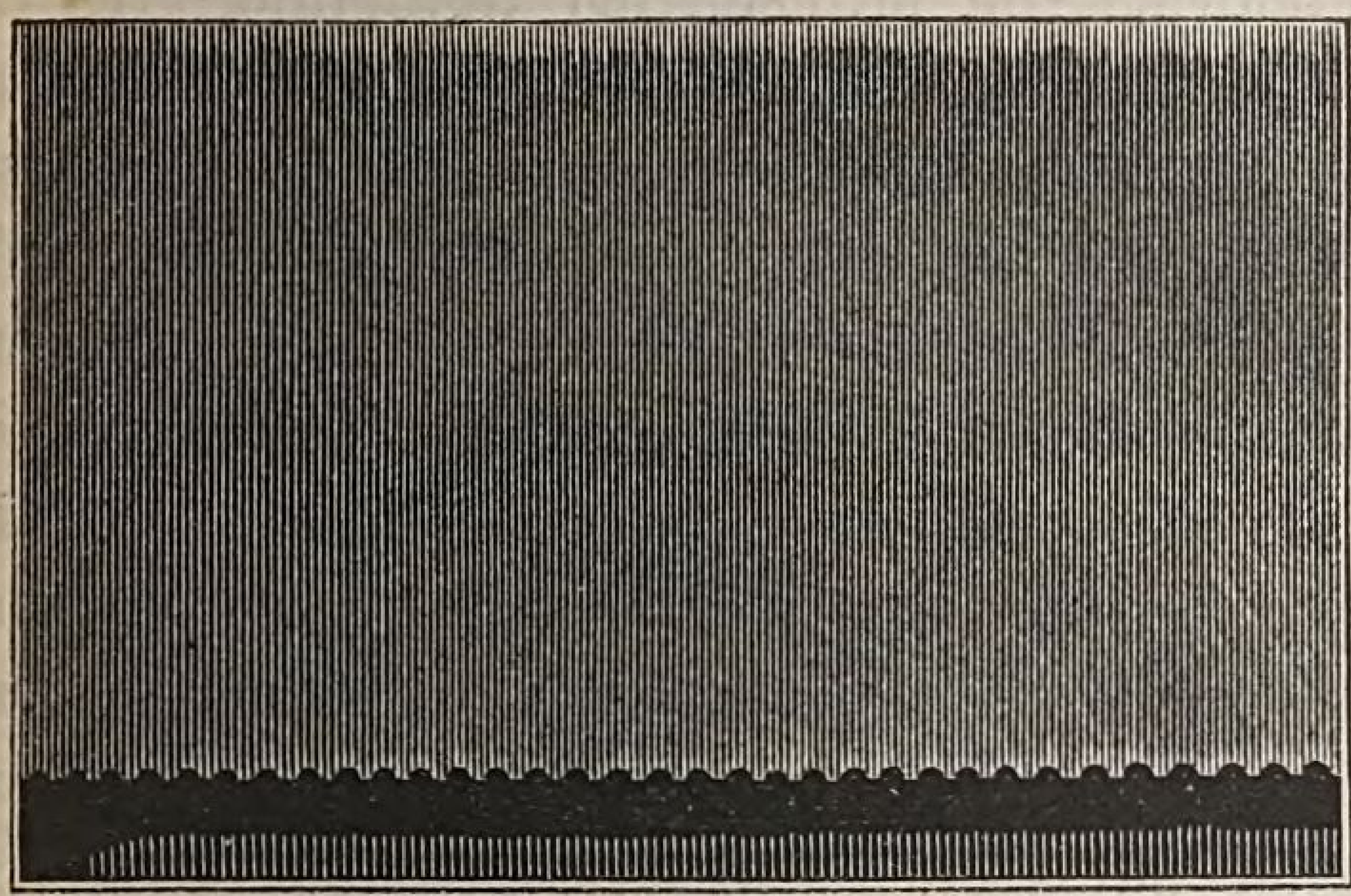


Fig. 13.

lassen können; man muß es dann nur so einrichten, daß das Wasser am Boden die Unterkante von *d* nicht vollständig abschließt, so daß das Gas frei durchpassiren kann. Wo es aber sehr darauf ankommt, dem Publicum zu zeigen, daß man alles Mögliche zur Vermeidung von Belästigung gethan hat, fügt man noch einen weiteren Reinigungsapparat an, etwa einen Eisenoxydreiniger *ik*, aus dem das Gas bei *l* in einen Kaminzug entweicht. Das Gefäß *ik* ist dann genau wie die Gasreiniger der Gasanstalten, aber in kleinem Maßstabe, eingerichtet. Der Gasstrom geht in der Abtheilung *i* aufwärts, in *k* abwärts. Will man das Waschen in *c* noch kräftiger machen, so läßt man das Gas geradezu durch das Wasser hindurchströmen, indem man es mit dem Injector *g* aussaugt und durch *h* nach *i* treibt. Im Gefäße *bc* werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe so gut wie vollständig zurückgehalten; der Schwefelwasserstoff 2c. bleibt in dem Eisenoxydreiniger *ik* und der letzte Rest der riechenden Gase wird in der heißen Feuergasleitung unschädlich gemacht, wohin er durch *l* gelangt.

Fig. 14.



$\frac{1}{50}$

Betrieb der Theerblasen.

Man beginnt das Beschicken der Blasen mit frischem Theer, wenn sie von der letzten Operation noch ganz warm sind, aber nicht mehr durch den kalten Theer leiden können, also einige Stunden nach dem Ablaufen des Pechs von der vorhergehenden Destillation. Den Theer pumpt man entweder direct ein, oder läßt ihn von einem höher stehenden Reservoire, das schon vorher gefüllt ist, einlaufen. In beiden Fällen, um nicht zu viel Zeit hierbei zu verlieren, wird das Speiserohr ziemlich weit (etwa 15 cm) genommen. Die Luft entweicht dabei durch einen Lufthahn, wozu auch der Ueberlaufhahn *s*, Fig. 4 (S. 91), dienen kann. Letzterer gestattet es zugleich, sich einer weiteren Controle über die Füllung der Blase zu entheben. Wo er nicht vorhanden ist, muß man sich durch einen Schwimmer, oder durch öfteres Einführen eines Eisenstabes in ein, später mit einem Schraubenpflock zu verschließendes Loch im Deckel der Blase von dem Stande des Theerniveaus in der Blase überzeugen. Man darf die Blasen bis zur vollen Höhe ihres cylinderförmigen Theiles, da wo er in den domförmigen Deckel übergeht, füllen. Watson Smith giebt an, daß man bis $22^1/_2$ bis 30 cm unterhalb des Mannloches, bei dünnen Theeren bis 45 cm darunter, auffüllen könne.

Nach beendeter Füllung schließt man alle Oeffnungen der Blase und beginnt zu feuern. Man kann übrigens das Feuer schon anzünden, sobald die

Blase zur Hälfte mit Theer gefüllt ist, so daß dieser über das Niveau der Feuerzüge hinausgeht; obwohl dann noch der Lufthahn offen ist, riskirt man keinen Verlust, weil die Erwärmung der großen Menge Theer eine bedeutende Zeit in Anspruch nimmt und das neu Zulaufende eine fortwährende Abkühlung bewirkt. Sobald die Füllung beendet ist und die Oeffnungen geschlossen sind, beginnt man kräftig zu feuern, und setzt dieses fort, bis die Destillation auf dem Punkte steht anzufangen. Dies dauert verschiedene Zeit, je nach der Größe der Blase und der Jahreszeit; bei kleinen Blasen (von 5 t Inhalt) vergehen etwa zwei Stunden, bei größeren (von 22 bis 25 t Inhalt) im Sommer fünf, im Winter sechs Stunden bis zum Anfange der Destillation. Schon vorher, etwa eine bis zwei Stunden nach Anfang des Feuerns, fängt der Theer an zu steigen und zu schäumen, und man kann jetzt den größten Theil des Ammoniakwassers durch den Ueberlaufhahn ablassen. Jetzt muß man aber mit dem Feuern schon vorsichtiger sein, damit kein Uebersteigen eintritt, was sonst leicht mit explosionsartiger Heftigkeit geschehen würde. In dieser Zeit bis zum Beginne der Destillation muß der Feuermann stets auf dem Platze sein und die Vorlagen überwachen. Sowie die ersten Tropfen erscheinen, muß er jedenfalls die Feuerthür öffnen und die Gluth mäßigen, denn jetzt ist die Gefahr des Uebersteigens am größten. Bei richtiger Bedienung der Blase sollte dies nie eintreten; kommt es aber doch vor, so hilft das Oeffnen der Feuerthür, Schließen des Schiebers etc. gar nichts, weil die in der großen Masse des Theers, dem Eisen und Mauerwerk aufgespeicherte Wärmemenge zu groß ist; selbst völliges Ausziehen des Feuers, was doch nur angeht, wenn die Blase völlig isolirt ist, wirkt nicht augenblicklich. Dagegen kann man sich dadurch helfen, daß man den Deckel der Blase mit kaltem Wasser begießt, welches ja gewöhnlich aus dem Kühlbottich nahe zur Hand ist. Dieses Mittel ist auch anzuwenden, wenn man wegen irgend eines Vorfalles die Destillation so schnell als möglich unterbrechen will; bei schmiedeeisernen Blasen kann es diesen nichts schaden.

Folgende Zeichen gestatten es, den bevorstehenden Beginn der Destillation schon einige Zeit vorher zu erkennen. Am Ausgange des Kühlrohrs erscheinen Dämpfe, häufig stoßweise, und einzelne Tropfen condensiren sich allmälig daraus. Der Helm wird warm, dann auch das Kühlrohr, da wo es noch nicht in das Kühlwasser eintaucht. Schon jetzt muß man das Feuer mäßigen, denn die Destillation wird fast unmittelbar anfangen. Noch mehr ist dies geboten, sobald ein continuirlicher Strahl zu rinnen anfängt; jetzt wird man jedenfalls die Feuerthür aufmachen oder noch besser den Schieber schließen. Wenn die Hitze in diesem Stadium irgend wie zu hoch steigt, so erfolgt das Sieden unter heftigem Stoßen und Schäumen, und schlimmstenfalls schwillt die Masse auf einmal enorm an und steigt über. Die Neigung des Theers zum stoßweisen Kochen wird nur durch seinen Gehalt an Wasser verursacht und ist um so größer, je mehr Wasser vorhanden ist. Es ist schon mehrfach erwähnt worden, wie man das letztere, und damit das Stoßen und Schäumen, verringern kann; so schlimm ist es aber nicht, daß man genöthigt wäre, zu den von Foucault empfohlenen rotirenden Blasen (S. 85) zu greifen.

Während der ersten Destillationsperiode entwickeln sich permanente Gase, Wasser (Ammoniaksalze enthaltend) und die leichtest flüchtigen Oele des Theeres, welche aber stets mehr oder weniger auch von den schwerer flüchtigen Bestandtheilen mit fortnehmen, theils in Folge der Dampfspannung, welche die letzteren schon besitzen, theils auf mechanischem Wege. Man muß während dieser ersten Periode im Kühlbottich reichlich Wasser laufen lassen, nicht nur, weil man es jetzt mit den leichtest flüchtigen Theerölen zu thun hat, sondern auch namentlich, weil die Condensation des Wasserdampfes und Ammoniaks viel Wärme frei macht. Jedoch genügt ein Wasserrohr von 25 mm Durchmesser bei 5 m Druckhöhe für einen Kühlbottich einer Blase von ca. 20 t Inhalt.

Man fängt als erste Fraction fast überall dasjenige auf, was zugleich mit Wasser hinüberkommt, und die erste Vorlage enthält also zugleich Ammoniakwasser und Theeröle. Die letzteren bezeichnet man mit verschiedenen Namen; deutsch als Vorlauf oder Essenz, französisch als essences legères, englisch als first runnings, first light oils, crude naphtha. Das Wasser macht, je nach seiner vorgängigen Entfernung, mehr oder weniger von dem Volum des Destillates aus; man überzeugt sich von diesem Verhältnisse, indem man eine Probe des aus dem Kühlrohr Rinnenden in einem Glascylinder auffängt, in dem sich Naphta und Wasser augenblicklich von einander absondern, die Naphta oben, das Wasser unten. Natürlich kommt anfangs das meiste Wasser mit wenig Oel, später weniger Wasser mit mehr Oel, und oft gelingt es, den Punkt, wo das Wasser aufhört mitzukommen, ziemlich scharf als Endpunkt der ersten Periode festzuhalten, um die Vorlage dann zu wechseln. Noch sicherer ist es, wenn man darauf wartet, bis die Destillation nachläßt. Man nennt dies in England „the break". Jetzt kommt manchmal ein oder zwei Stunden fast gar nichts hinüber, als ein wenig Wasser, und von dem eigenthümlichen Geräusche, welches durch das Poltern des Wasserdampfes in der Blase erzeugt wird, nennt man diese Periode in England „the rattles". Wahrscheinlich kommt dieses Nachlassen in der Destillation daher, daß die Wasserdämpfe eine bedeutende Menge von Oelen, deren Siedpunkt weit über dem des Wassers liegt, mit fortführen, und daher, wenn das Wasser aufhört zu destilliren, zunächst die Temperatur höher steigen muß. Wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, hört das Prasseln auf und das Destillat kommt jetzt in dickem, ruhigem Strahle hinüber, wo man dann fast immer die Vorlage wechselt, und das neue Destillat als „Leichtöl" (second light oils, huiles legères) auffängt.

Das Aufhören des Mitkommens von Wasser ist für sich allein kein sicheres Zeichen für das Wechseln der Vorlage, denn manchmal kommt ein wenig Wasser nicht nur während der ganzen folgenden Destillationsperiode, sondern sogar noch mit dem Schweröle (von dem Hydratwasser des Phenols). Man achtet daher auch auf den Geruch, das specifische Gewicht und die Menge des Destillates, sowie auch, wenn ein solches vorhanden ist, auf das Thermometer in der Blase. Der Geruch, welcher sich natürlich nicht gut definiren läßt, zeigt dem Arbeiter in der Regel ganz deutlich, wenn er von dem Vorlauf zum Leichtöl übergehen muß; der erstere riecht viel durchdringender als das letztere, und der Uebergang

zwischen beiden ist in dieser Beziehung ein ziemlich plötzlicher. Das specifische Gewicht nimmt langsam zu, doch hat das Aräometer beim Steinkohlentheer nicht entfernt dieselbe Bedeutung, wie bei den anderen Theerarten.

Wenn man nach den Angaben des Thermometers in der Theerblase (S. 96) arbeitet, so macht man z. B. folgende Fractionen, welche hier gleich sämmtlich angeführt werden sollen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110°,
2. Leichtöl bis 210°,
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°,
4. Schweres Oel (in Deutschland auch grünes Oel genannt) bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°.

An anderen Orten mag man wohl etwas abweichend fractioniren, was zum Theil auch mit der Stellung des Thermometers in der Blase zusammenhängt. So macht man z. B. in einer anderen (deutschen) Fabrik folgende Fractionen:

1. Leichtes Oel mit Ammoniakwasser bis 165 oder 170°,
2. Mittelöl (für Carbolsäure und Naphtalin) bis 230°,
3. Schweröl bis 270°,
4. Anthracenöl.

Nach Girard und de Laire[1]) macht man folgende Fractionen:

1. Huiles legères, von 30 bis 140°, specif. Gew. 0,780 bis 0,850,
2. Huiles moyennes, von 150 bis 210°, specif. Gew. 0,830 bis 0,890,
3. Huiles lourdes, von 220 bis 350° und darüber, specif. Gew. 0,920 bis 0,930.

(Die specifischen Gewichte sind entschieden unrichtig und bezeugen wiederum eine unerklärlich oberflächliche Verwechselung mit Paraffinölen.)

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich sehr nach der Größe und zum Theil auch nach der Gestalt, der Einmauerung &c. der Blase. Hierüber werden einige Angaben am Schlusse dieses Capitels erfolgen, ebenso über die Menge des Destillates. Hier sei nur noch einmal darauf hingewiesen, daß man nach letzterer nur dann gehen kann, wenn jede Blase ihre eigenen Vorlagen besitzt, was bei einer größeren Anzahl derselben sehr complicirt wird.

Es sei schon hier bemerkt, daß man öfters versucht hat, gleich bei der ersten Destillation des Theers die Producte in eine größere Anzahl von Fractionen zu spalten. Alle diese Versuche sind mißlungen, und dabei wird es wohl auch bleiben. Man bekommt unter keinen Umständen dabei irgend wie reinere Producte und erspart keine einzige der späteren Rectificationen, hat also die ganze Mühe umsonst. Dies liegt in der Natur der fractionirten Destillation, welche erst in neuerer Zeit durch eine Reihe von Arbeiten[2]) aufgeklärt worden ist. Die

---

[1]) Dérivés de la houille, p. 10. [2]) Dossios, Jahresber. f. Chem. 1867, S. 92; Wanklyn (Philosophical Magazine (4) 45, 129); Glashan (eb. p. 273); Naumann (s. u.); Thorpe (Journ. Chem. Soc. 1879, 35, 544); F. D. Brown (eb. p. 547; 1881, 39, 304) u. a. m.

verschiedenen Bestandtheile einer Mischung destilliren nämlich nicht einfach nach der Ordnung ihrer Siedpunkte, nicht einmal mit Berücksichtigung der Dampftension der noch nicht am Siedpunkt angelangten Körper, sondern man muß auch noch die Dampfdichte in Betracht ziehen. Man findet nach Dossios und Wanklyn die Quantität jedes einzelnen Bestandtheiles, welcher bei einer gewissen Temperatur überdestillirt, wenn man seine Dampfspannung beim Siedpunkte der Mischung mit seiner Dampfdichte (oder, was dasselbe ist, seinem Molekulargewichte) multiplicirt. So siedet z. B. Holzgeist (CH_4O, Molekulargewicht = 32) bei 66°, Jodmethyl (CH_3J, Molekulargewicht = 142) bei 72°; aber aus einer Mischung von beiden destillirt mehr von dem letzteren. Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedpunkt 47°) und 9 Thln. Alkohol (Siedpunkt 78°) siedet constant bei 43 bis 44° und behält bei der Destillation seine Zusammensetzung. Die Flüssigkeit, welche die höchste Dampfspannung hat, destillirt daher nicht nothwendiger Weise am schnellsten, denn was ihren Begleitern an Spannung fehlt, das können sie durch ihre größere Dampfdichte ersetzen. Wenn man die Tension mit t, die Dampfdichte mit d bezeichnet, so ist für verschiedene Flüssigkeiten $x = ktd$, wobei k eine für jeden einzelnen Fall durch Versuche zu ermittelnde Constante bedeutet. Wenn die Dampfdichten und Tensionen einander umgekehrt proportional und die Werthe von k gleich sind, so werden die Producte $k_n t_n d_n$ alle gleich sein, d. h. die Mischung wird während der ganzen Destillation unverändert bleiben. Homologe Reihen, deren einzelne Glieder also um CH_2 verschieden sind, sind aus diesem Grunde durch Fractioniren schwer zu trennen; denn während die Dampfspannung mit jedem CH_2 sinkt, steigt die Dampfdichte. Dies erklärt auch, warum so viele Körper in einem Strome von Wasserdampf viel schneller destilliren, weil dieser zu den leichtesten Körpern gehört, während ihre Dämpfe gewöhnlich schwer sind. Bei vermindertem Drucke wird der Unterschied zwischen den Dampftensionen verschiedener Flüssigkeiten vergrößert, während die Dampfdichten gleich bleiben[1]); daher werden sie sich leichter von einander trennen lassen, woher der günstige Erfolg der Exhaustoren bei der Gasfabrikation, wie auch bei der Theerdestillation (s. später) zu erklären ist.

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedpunkt, der niedriger ist, als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff (Siedpunkt 47°) und Wasser siedet bei 43° rc. Naumann[2]) hat diese Beobachtung verallgemeinert und gefunden, daß der constante Siedpunkt des Gemisches stets niedriger liegt, als der des flüchtigen Bestandtheiles; auch ist das Mengenverhältniß ein constantes, nämlich ebenfalls gleich dem Verhältniß der Dampfspannungen beider Bestandtheile, gemessen in der Siedtemperatur, multiplicirt mit deren Molekulargewichten. Auch dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die Theerdestillation, weil bei derselben Wasser und nicht damit mischbare Oele zusammen in Betracht kommen. Obwohl z. B. bei 98° die Spannung des Naphtalindampfes nur 20 mm, die des Wassers

---

[1]) Winkelmann, Pogg. Ann. N. F. 1, 430. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1421; 1819; 2014; 2099.

712 mm ist, so gehen doch bei dieser Temperatur 49,4 g Wasser mit 8,9 g Naphtalin über.

Kaum ist es nöthig zu sagen, daß überhaupt die Grenze zwischen den einzelnen Fractionen keine ganz scharfe ist und daß man in verschiedenen Fabriken auch verschieden verfährt. Hier wird die Vorlage etwas früher gewechselt als da; das geht schon recht deutlich aus den vorhin gemachten Temperaturangaben hervor. Ja an manchen Orten macht man gar keinen Unterschied zwischen Vorlauf und Leichtöl und fängt alles als Rohnaphta auf, bis das specifische Gewicht 1,0 erreicht ist. Hiernach muß sich eben die weitere Verarbeitung der Oele richten. Jedenfalls findet man in der ersten Vorlage Wasser und Vorlauf (resp. Leichtöl) zusammen, letzteren auf ersterem schwimmend. Das Wasser ist stark ammoniakhaltig, stimmt in jeder Beziehung mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken überein und wird wie dieses weiter verarbeitet; hiervon handelt das letzte Capitel. Beide Flüssigkeiten trennen sich sofort scharf von einander; das Wasser wird entweder von unten abgepumpt, oder durch ein vom Boden der Vorlage ausgehendes und wieder nach oben steigendes Rohr continuirlich nach einer daneben stehenden Vorlage abgeleitet, oder derselbe Zweck durch eine nicht bis auf den Boden der Vorlage gehende Scheidewand erreicht &c.

Leichtöl.

Die zweite Fraction (wenn man überhaupt das vor dem Carbolöl Kommende in zwei Fractionen trennt, wie es meist geschieht) fängt da an, wo die Destillation nach einiger Unterbrechung wiederum, und zwar jetzt ganz glatt, ohne Gefahr des Uebersteigens, und in vollem Strahle vor sich geht. Dieses Destillat ist nicht mehr naphtaartig, sondern mehr öliger Natur; man nennt es in England „light oil" schlechthin, oder „second light oil"; in Frankreich huile legère; in Deutschland Leichtöl oder Mittelöl; doch schließt letzteres schon die nächste Fraction mit ein, welche wir als „Carbolöl" bezeichnen. Wir werden diese zweite Fraction hier einfach als „Leichtöl" unterscheiden. Man fängt als solches in den englischen und französischen, und zum Theil in den deutschen Fabriken das Destillat auf, bis sein specifisches Gewicht demjenigen des Wassers gleich kommt. Um dies zu probiren, läßt der Arbeiter einige Tropfen in einen mit Wasser theilweise gefüllten Cylinder laufen und schüttelt um; wenn das Oel in einzelnen kugelförmigen großen Tropfen in dem Wasser schweben bleibt, so hat es gerade 1,0 und es ist jetzt Zeit, die Vorlage zu wechseln und auf „Carbolöl" einzustellen. Wo man nach einem in den Theer selbst reichenden Thermometer arbeitet, wird dieser Punkt bei etwa 210° eintreten. Man sieht schon hieraus, daß das Leichtöl schon Phenol (Siedpunkt 180°) und Naphtalin (Siedpunkt 217°) in Menge enthält, doch muß man bedenken, daß in dem oberen Theile der Theerblase, dem Helme &c. immer eine gewisse Abkühlung stattfindet und daß sich dort die Dämpfe wieder theilweise condensiren; daher kommt die Hauptmenge, namentlich des Naphtalins, erst in der nächsten Fraction. Wenn ein Hauptgewicht auf Phenol und Naphtalin gelegt wird, so richtet man auch die Fractionirung dem entsprechend ein. In diesem Sinne ist das zweite auf

S. 108 gegebene Beispiel zu verstehen, wo das von 165 oder 170° bis 230° übergehende „Mittelöl" weitaus den größten Theil des Phenols und Naphtalins umfassen wird, namentlich wenn sich das Thermometergefäß nicht im Theere, sondern im Dampfe befindet.

Eine andere zuweilen angewendete Probe für den Uebergang von Leichtöl zu Schweröl ist die, daß man einige Tropfen des Destillates auf ein kaltes Stück Eisen fallen läßt. Wenn sie durch Krystallisation von Naphtalin erstarren, so ist es Zeit zum Umstellen; doch gilt dies nur für den Fall, daß man kein „Carbolöl" als solches auffängt (s. unten).

Während der Destillation des Leichtöles, also sobald die Unterbrechung (the „break") eingetreten ist, kann man ohne alle Gefahr des Uebersteigens das Feuer verstärken, obwohl selbst jetzt fast immer noch ein wenig Wasser mitkommt, vermuthlich in Folge der Spaltung von Hydraten des Phenols. Da jetzt die Temperatur der Dämpfe höher ist und weit mehr von diesen herüberkommt, so wird das Kühlwasser bald warm; man darf aber doch nur wenig oder gar kein frisches Wasser zulaufen lassen, so daß das Kühlwasser zu Ende der Leichtölperiode etwa 40° Wärme hat. Wenn man auf „Mittelöl" in dem eben angegebenen Sinne arbeitet, muß man noch höher, etwa auf 50 bis 60° gehen. Später muß man mit dem Zulassen von kaltem Wasser ganz aufhören und ist sogar manchmal genöthigt, den Kühlbottich durch Einblasen von Dampf auf die nöthige Temperatur zu erwärmen, wozu dann das Dampfrohr u n t e n in vielen Löchern ausmünden sollte (*b* Fig. 8, S. 98), weil gerade in den untersten Windungen des Kühlrohrs die Gefahr der Verstopfung am größten ist. Eine solche tritt in noch höherem Grade gegen Ende der ganzen Destillation ein, wie wir später sehen werden; doch kann man sie stets ohne Schwierigkeit überwinden, wie denn die englischen Fabriken manchmal nicht einmal ein Dampfrohr im Kühlbottich besitzen.

Wenn man die Temperatur des Kühlwassers zu niedrig hielte, so würde in der späteren Zeit der Leichtölperiode schon Naphtalin auskrystallisiren und das Kühlrohr verstopfen, wodurch natürlich eine höchst bedenkliche Spannung in der Theerblase entsteht. Die, wenn auch selten, vorkommenden Explosionen solcher Blasen rühren wohl gewöhnlich von einer Vernachlässigung in dieser Beziehung, entweder während der Naphtalin- oder während der Anthracenperiode, her. Auf der anderen Seite darf man zu A n f a n g der Leichtölperiode das Wasser doch noch nicht warm werden lassen, weil dann noch ganz erhebliche Mengen von Benzol, und noch viel mehr Toluol, Xylol ꝛc. hinüberkommen. Gerade darum scheint es in vieler Beziehung sehr zweckmäßig, erst dann zu fractioniren, wenn Benzol und seine Homologen sicher fast ganz hinüber sind, und man im „Mittelöl", bei warmem Kühlwasser, nicht mehr wesentlich auf sie zu rechnen braucht.

Ob eine Verstopfung eingetreten ist oder nicht, wird der Arbeiter am leichtesten an der Stelle des Kühlrohrs sehen, wo es aus dem Kühlfaß heraustritt, und wo es stets gekröpft sein muß, um das Gasabführungsrohr anbringen zu können. Hier muß das Rohr warm sein und das Destillat muß continuirlich ausfließen; am besten sieht man dies, wenn sich dort eine Glasglocke (*c*, Fig. 12, S. 101) befindet. Wo ein Zwischengefäß (*e*, Fig. 12) mit Hähnen für die verschiedenen Fractionen vorhanden ist, könnte das Destillat in diesem, oder in den die Pro-

ducte abführenden Röhren *gg* krystallisiren. Dies wird gerade darum nicht so gefährlich sein, weil sich erst das ganze Gefäß *e* füllen darf, ehe das Kühlrohr selbst verstopft wird. Man wird es am Erkalten des Gefäßes *e* oder der Hähne *f* bemerken; wenn die Leitungsröhren *h* in der Erde liegen, bedeckt sind, hinreichend Fall haben und nicht zu weit verlaufen, werden sie sich nicht leicht verstopfen, sollten aber der Vorsicht wegen doch stets mit Dampfhähnen zum Durchblasen von Wasserdampf versehen sein.

Wo man mit Absaugen durch eine Luftpumpe oder einen Injector, in der später zu beschreibenden Weise, arbeitet, kann man die Gefahr einer Verstopfung des Kühlrohrs als gar nicht existirend betrachten. Jedenfalls muß übrigens auf der Blase ein Sicherheitsventil oder eine dasselbe ersetzende Vorrichtung vorhanden sein, z. B. ein nur lose aufgekitteter Deckel auf dem Mannloch (S. 96).

Um der Explosionsgefahr durch Verstopfung der Kühlschlange vorzubeugen, schlägt J. Vaughan[1]) vor, die Blase durch ein bis fast zum Boden reichendes und durch den Deckel aufsteigendes, recht weites Rohr mit einem größeren, neben dem Ofen, tiefer als die Blase, gelegenen cylindrischen leeren Kessel zu verbinden. Das Verbindungsrohr trägt an seiner höchsten Stelle eine Erweiterung und in dieser befindet sich ein durch sein eigenes Gewicht sich schließendes Ventil. Das ganze Rohr ist möglichst warm gelegen. Bei etwa eintretender Spannung im Innern der Blase steigt deren Inhalt durch das Verbindungsrohr auf, hebt das Ventil und tritt in den leeren Cylinder ein. Augenscheinlich kommt dies ganz auf dasselbe, wie die von Brönner vor vielen Jahren getroffene Einrichtung (S. 96), heraus.

Carbolöl.

Was nun herüberkommt, nachdem das specifische Gewicht auf 1,0 gestiegen ist, wurde in der früheren Zeit der Theerdestillation oft gar nicht mehr fractionirt, sondern gleich bis zum Ende der ganzen Arbeit auf einmal aufgefangen und als „Schweröl“ oder „Kreosotöl“ (huiles lourdes, creosote oil, heavy oil, dead oil) an die Bahnschwellen-Imprägniranstalten verschickt, ohne es irgend weiteren Manipulationen zu unterwerfen. Nur bisweilen bot sich eine Gelegenheit dar, den ersten und den letzten Theil des Schweröles besonders zu verwenden, den ersten für Carbolsäure, den letzten als Schmieröl. Wenn man es speciell auf Carbolsäure abgesehen hatte, so machte man früher kaum eine besondere Fraction dafür, sondern trieb nur das Leichtöl, welches ja ohnehin den größten Theil des eigentlichen Phenols enthält, etwas weiter. Freilich kommt Phenol und seine Homologen, wie wir im siebenten Capitel sehen werden, stets noch weiter im Schweröl vor, und bedingt gewiß zum großen Theile dessen Wirksamkeit als Holzconservirungsmittel; es ist aber schwierig und kostspielig, reines Phenol aus eigentlichem Schweröl zu machen, und geschieht daher wohl nur ausnahmsweise. Daher ist man, seitdem die Theerfarbenindustrie, die Desinfection und die Medicin (namentlich auch die Chirurgie) großer Mengen von Phenol benöthigen, dazu übergegangen, eine besondere Fraction zu machen, welche speciell

[1]) Engineer 1880, 5, 298; Chem. Industrie 1880, 205.

reich an diesem Körper ist und daneben stets sehr viel Naphtalin enthält. Obwohl nämlich die Siedepunkte dieser Körper ziemlich weit auseinander liegen (180 bis 207^0), so wird doch eine sehr große Menge von Naphtalin schon weit unter diesem Siedpunkte mit hinübergerissen, und andererseits wird Phenol noch über seinen Siedpunkt hinaus in dem Theerrückstande zurückgehalten. In England, wo man nicht mit dem Thermometer arbeitet, läßt man das Leichtöl scharf abbrechen, wenn das Destillat = 1,0 wird; auch kann man schon aus der gelberen Farbe des Destillates und seinem veränderten Geruche einen Schluß ziehen. Man läßt alsdann ein bestimmtes Quantum des jetzt herüber kommenden Schweröles als „carbolic oil“ in eine besondere Vorlage fließen und wechselt, wenn dieses Quantum übergangen ist, zu dem eigentlichen „creosote oil“ um. In Deutschland nennt man die erste dieser beiden Fractionen wohl schon „Kreosotöl“ und die zweite dann „Schweröl“, aber um eine Verwechselung mit dem Creosote oil der Engländer zu vermeiden, wollen wir sie hier als „Carbolöl“ bezeichnen. In zwei Londoner Fabriken ist das Quantum, das von einer Blasenfüllung von 2000 bis 2500 Gallonen Theer als Carbolöl abgenommen wird, 100 Gallonen, d. i. ungefähr 4 oder 5 Gewichtsprocente vom Theer.

In Deutschland richtet man sich mehr nach dem Thermometer, was sicher rationeller ist. Es ist schon oben erwähnt, daß man in einer der von mir besuchten Fabriken als Carbolöl die zwischen 210 und 240^0 übergehende Portion auffing, wobei aber wohl jedenfalls das Thermometergefäß in den Theer selbst eintauchte, während in einer anderen das „Mittelöl“ zwischen 170 und 230^0 aufgefangen wurde. Letzteres dürfte wohl am meisten zu empfehlen sein, weil man hier einen geeigneten Spielraum unter dem Siedpunkt des Phenols und über demjenigen des Naphtalins läßt.

Das reichliche Auskrystallisiren von Naphtalin beim Erkalten ist ein Zeichen, daß von jetzt ab nicht mehr viel Phenol kommen wird und daß man daher die Vorlage für Schweröl wechseln soll. Naphtalin ist nämlich in Phenolen viel leichter löslich, als in den schweren indifferenten Theerölen, und wird daher im Destillate größtentheils gelöst bleiben, so lange noch erheblichere Mengen von Phenolen dabei sind, dagegen beim Erkalten massenhaft auskrystallisiren, wenn das Destillat sehr wenig Phenol mehr enthält; doch leidet diese Regel viele Ausnahmen.

Jede Fabrik muß es natürlich für sich ausprobiren, welche genaueren Bedingungen von ihr für die Begrenzung dieser Fraction einzuhalten sind, je nach der Größe und Gestalt ihrer Blasen, der Stellung des Thermometers, der Qualität des Theeres &c. Das Maßgebende wird sein, daß bei der darauf folgenden Behandlung des Carbolöls auf rohe Carbolsäure die richtige Beschaffenheit derselben erreicht wird, wie sie im achten Capitel beschrieben werden wird. Das Naphtalin kommt ohnehin stets in mehr als genügender Menge mit, und krystallisirt beim Erkalten dieser Fraction in sehr reichlicher Menge aus. Nur ausnahmsweise enthalten die Theere so wenig Naphtalin, daß dasselbe sich hierbei nicht schon theilweise ausscheiden kann. Man muß deshalb die früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gegen das Verstopfen des Kühlrohres, der Leitungsröhren &c. beobachten.

Schweröl.

Die nach dem Carbolöle kommenden Oele, das eigentliche Schweröl, enthalten zunächst noch immer viel Naphtalin, und lassen gewöhnlich etwas davon herauskrystallisiren, wenn man sie in einer flachen Schale erkalten läßt. Nach einiger Zeit jedoch hört dies auf; das Naphtalin tritt soweit zurück, daß es in den übrigen, flüssigen, Kohlenwasserstoffen auch nach dem Erkalten völlig gelöst bleibt, und da das Phenol und seine Homologen, welche den Producten einen scharfen, frictionsbefördernden Charakter geben, schon früher aufgehört haben, so besitzt der jetzt kommende Theil einen milderen, mehr wirklich öligen Charakter, welcher das Product zur Verwendung für Wagenschmiere tauglich macht. Man nennt es daher in England auch „soft oil". Es kommt gewöhnlich, wenn etwa die Hälfte alles Schweröles (gerechnet bis zur Destillation auf hartes Pech) hinübergegangen ist. Ehe das Anthracen eine technische Verwerthung hatte, ließ man bisweilen, wo sich Absatz dafür fand, besonders als im Anfang der sechziger Jahre der amerikanische Bürgerkrieg den Preis des wichtigsten Rohmaterials der Wagenfettfabrikanten, des Harzes, enorm in die Höhe getrieben hatte, die ganze zweite Hälfte des Schweröles, anfangend vom „soft oil" und einschließlich der letzten, butterähnlich erstarrenden, Antheile, als „Schmieröl" in eine besondere Vorlage fließen, oder man trennte auch noch den ersten von dem letzten Theil, ungefähr dem, was jetzt als Anthracenöl aufgefangen wird. Man unterschied dann den ersten Theil, welcher ganz flüssig bleibt und frisch eine gelbgrüne, später ins Dunkelbraune übergehende Farbe zeigt, als „gelbes Kreosot" (yellow creosote), welches als Schmiermittel einen geringeren Werth als der zweite, butterartig erstarrende Theil, das „solid creosote" oder „green grease", besitzt.

Anthracenöl.

Neuerdings wird wohl nur ganz ausnahmsweise eine Trennung des Schweröls in der Absicht vorgenommen, um daraus ein Schmiermaterial zu gewinnen, welches immerhin als solches einen untergeordneten Werth besitzt und dem Harzöl oder den Petroleumschmierölen hierin weit nachsteht. Man trennt vielmehr von dem Schweröl nur die letzte Fraction, das Anthracenöl, ab, und verwendet alles übrige zusammen in der im siebenten Capitel zu beschreibenden Weise. Um so wichtiger ist eben jene letzte Fraction geworden, seitdem einer ihrer Bestandtheile, das Anthracen (früher Paranaphtalin genannt), durch Gräbe's und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung der Krappfarbstoffe aus demselben (1868) zu dem weitaus werthvollsten Producte der Theerdestillation geworden ist.

Der Beginn der Anthracenölperiode wird entweder nach äußeren Anzeichen oder nach dem Thermometer, allenfalls auch nach der Quantität des Destillats bemessen. Man rechnet gewöhnlich, daß etwa das letzte Sechstel des Schweröls (von 1,0 specif. Gew. bis zu hartem Pech gehend) als Anthracenöl fällt. Als letzteres kann man auffangen, wenn die Periode vorbei ist, wo das Destillat auch

nach völligem Erkalten flüssig bleibt, wo also wieder eine Ausscheidung von Festem beginnt. Wo man mit dem Thermometer arbeitet, nimmt man 270⁰ als Anfangspunkt an. In diesem Falle findet man Uebereinstimmung aller Angaben, vermuthlich, weil jetzt das Thermometergefäß überall sich nur im Dampfe befindet. In England fängt man übrigens öfters noch erstes und zweites Anthracenöl (green oil oder red oil) besonders auf.

Beendigung der Destillation.

Diese richtete sich früher nur danach, ob man weiches oder hartes Pech in der Blase zurücklassen wollte. Zuweilen, aber selten, hörte man schon auf, wenn das Leichtöl völlig hinübergekommen war; was dann zurückbleibt, wurde in England „Asphalt“, in Frankreich „brai liquide“ genannt und bei Straßenpflasterungen, zum Schutze von der Erdfeuchtigkeit ausgesetzten eisernen Reservoiren und ähnlichen Zwecken verwendet (s. Cap. 5).

Fast immer ging man weiter und arbeitete entweder auf weiches oder auf hartes Pech (brai gras — brai sec; soft pitch — hard pitch). Weiches Pech erhält man, wenn man nur etwa die Hälfte alles Schweröls abdestillirt, also etwa bis zum Anfange des „soft oil“; mittelhartes Pech, wenn man noch das soft oil und etwa das erste Anthracenöl fortnimmt; hartes Pech, wenn man die Destillation bis zum Schluß fortsetzt, wie es gleich beschrieben werden soll. Die Eigenschaften dieser Pechsorten werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Seitdem gerade das Anthracen das gesuchteste und werthvollste Product der Theerdestillation geworden ist, führt man wohl allenthalben, wenigstens in einigermaßen größeren Fabriken und da, wo nicht der Theer ganz besonders anthracenarm ist (vgl. S. 11) die Destillation bis zu Ende, so daß schließlich hartes oder doch ziemlich hartes Pech in der Retorte zurückbleibt. In England und Frankreich läßt man das Pech meist auch in diesem Zustande ausfließen; in Deutschland verfährt man anders, wie wir sehen werden.

In der letzten Periode der Destillation muß man den Wasserzufluß im Kühlbottich ganz abstellen und das Wasser oben in demselben ins Kochen kommen lassen; je nach den Umständen wird man dies sogar durch Einleiten von Dampf befördern müssen. Das Destillat scheidet jetzt ein Gemenge von Anthracen, Phenanthren, Carbazol ꝛc., später auch Chrysen, Pyren ꝛc. ab und wird gewöhnlich später so reich an diesen Körpern, daß es beim Erkalten zu einer dicken, butterartigen Masse erstarrt, und ein Verstopfen aller Röhren herbeiführen würde. Dies muß man natürlich durch Warmhalten des Kühlbottichs und der Leitungsröhren vermeiden. Bei der Anwendung von Dampf und ganz sicher bei der eines Vacuums (s. unten) tritt es ohnehin nicht ein. Das ablaufende Oel soll etwa 60⁰ warm sein. Wenn man bis zu hartem Pech geht, so wird die Destillation im letzteren Stadium wieder sehr träge; ihr Aufhören bestimmt sich nach der Art des Erstarrens und nach der Quantität des Destillates, nach der Destillationszeit und nach dem eigenthümlichen, jetzt wieder wechselnden, Geruche. Das Thermometer nützt hier nichts mehr, weil man gewöhnlich Dampf mit

anwendet; übrigens würde ohne dieses ein Quecksilberthermometer jetzt gar nicht mehr anwendbar sein, weil die Temperatur im Innern der Blase jetzt wohl 400° erreichen wird. Bei den Theeren, welche zu wenig Anthracen ꝛc. enthalten, um erstarrende Destillate zu geben, muß man sich an die übrigen Kennzeichen halten. Oft richtet man sich auch nach dem Aräometer; wenn z. B. dasselbe im Destillate 1,080 bis 1,090 zeigt, behält man im Rückstand noch mittelweiches Pech, bei 1,120 schon hartes Pech; doch stimmt dies nicht für alle Theersorten, und muß für jede besonders ausprobirt werden.

Wenn man die Destillation zu lange fortsetzt, so wird dadurch Schaden in mehrfacher Beziehung gestiftet. Erstens wird dadurch das Anthracen zu sehr mit Pyren und Chrysen verunreinigt. Zweitens wird das Pech schon halb kokesartig; schlimmstenfalls läuft es gar nicht mehr aus, aber selbst, wenn es dies thut, erstarrt es nicht in glasiger, sondern in poröser, blasiger Form, und ist dann ganz unverkäuflich. Drittens leidet selbstverständlich die Blase sehr unter dieser Behandlung.

E. Kopp[1]) schlug vor, aus den Theerblasen nur 120 bis 150 l Schweröl abzutreiben und das zurückbleibende weiche Pech, in welchem (aus der Turiner Gasfabrik stammend) er 4 bis 6 Proc. Anthracen[2]) gefunden hatte, in einem besonderen Gefäße bis zu hartem Pech zu destilliren. Das Gefäß solle mehr breit als tief, das Abzugsrohr weit sein, nur 15 bis 20 cm über dem Niveau des siedenden Pechs einmünden und sich sogleich abwärts neigen, um die schweren Dämpfe besser abzuleiten. Gegen das Ende solle man dies noch durch überhitzten Wasserdampf oder einen Strom von Luft erleichtern; letztere werde besser durch eine glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhre geleitet und dadurch in ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff verwandelt. Während der Destillation solle man durch ein Rohr, welches durch den Deckel der Blase bis halb in das Pech hinunter geht, ebensoviel geschmolzenes Pech nachlaufen lassen, als Oel überdestillirt, im Ganzen also halbmal so viel, als die Blase zu Anfang enthielt. Der Dampf oder das Gas solle entweder unmittelbar über der Oberfläche des siedenden Pechs oder in dasselbe einströmen. Zuletzt solle man, wenn der Blasenrückstand zu dickflüssig geworden ist, denselben nach Verschluß des Kühlrohres durch den Dampf- oder Luftstrom unter stärkerem Drucke austreiben. — Es ist mir nicht bekannt, ob der Kopp'sche Vorschlag irgendwo ausgeführt worden ist. Der Theil desselben, welcher von der Beförderung der Destillation durch einen Dampf- oder Gasstrom handelt, ist auch von anderen Seiten gemacht und ausgeführt worden (s. unten). Es hinterbleibt also wesentlich noch der Vorschlag, die Destillation bis zu hartem Pech nicht in demselben Gefäße von Anfang bis Ende durchzuführen, sondern den letzten Theil derselben, vom weichen Pech an, in einem besonderen, besser dafür geeigneten Gefäße vorzunehmen. Das kann nur lohnend sein, wenn eine Mehrausbeute an Anthracen dabei einträte, wofür

---

[1]) Bolley-Kopp's chem. Techn. der Spinnfasern S. 381.

[2]) Diese Angabe klingt unwahrscheinlich hoch; man muß sich eben vergegenwärtigen, daß damals noch gar keine genaueren Anthracen-Bestimmungsmethoden existirten.

aber keine Beweise vorliegen. Zu unterscheiden von dieser Destillation des weichen Pechs, wobei schließlich hartes Pech zurückbleibt, ist diejenige von hartem Pech selbst bis zu Kokes, welche im nächsten Capitel erwähnt werden soll.

Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch Wasserdampf, Vacuum ꝛc.

Abgesehen von dem, was beim zu frühen Ablassen des harten Pechs vor sich gehen könnte, leidet naturgemäß der Boden der Theerblase im letzten Stadium der Destillation, wo die Hitze schon sehr hoch gestiegen ist, schon ganz bedeutend, vor Allem, wenn er nicht durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen ist. Zugleich wird es den sich jetzt entwickelnden Dämpfen der schwerst flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche selbst sehr schwer sind, nicht mehr so leicht, aus der Blase, in welcher ja das Niveau der Masse schon sehr abgenommen hat und deren oberen Theil man ja gar nicht heizen darf, hinaus und in das Kühlrohr zu kommen. Ein Theil dieser Dämpfe condensirt sich daher wieder in der Blase selbst, und die Destillation geht sehr träge vor sich. Je länger sie dauert, desto mehr Gelegenheit haben die Kohlenwasserstoffe, sich in Kohlenstoff und permanente Gase zu spalten (S. 8). Es ist daher angezeigt, in diesem Stadium die Destillation durch ein schnelles Fortführen der Dämpfe zu befördern, was man thun kann entweder mit Hülfe von (überhitztem) Wasserdampf u. dgl., oder eines Vacuums, oder beidem.

Wasserdampf scheint schon seit langer Zeit zur Beförderung der Destillation angewendet worden zu sein, nicht nur im ersten Stadium derselben, wovon wir schon oben S. 81 ff. gehandelt haben, sondern wiederum im letzten Stadium[1]); wo man ihn natürlich nur im überhitzten Zustande gebrauchen kann. In diesem Stadium hat er einen mehrfachen Zweck. Erstens hilft er bei der Fortführung der Dämpfe mit, wie schon erwähnt; hierdurch wird die Zeitdauer der Destillation erheblich verkürzt und zugleich etwas Mehrausbeute an Oel erzielt. Zweitens wird bei seiner Anwendung ein Verstopfen der Kühlröhren weniger leicht eintreten können. Drittens (und dies ist einer der wichtigsten Gesichtspunkte) wird das Ansetzen von harten Krusten an dem Boden der Theerblase dadurch erschwert, indem die Temperatur gerade des Bodens verhältnißmäßig niedrig gehalten wird, so daß ein Verkoken und Anbrennen des Pechs an diesen nicht eintreten kann. In der That behaupten Trewby und Fenner, daß bei ihrem oben (S. 96) erwähnten und in dem Fig. 4 und 5 abgebildeten Systeme ein Ansetzen von Kokes in der Blase gar nicht mehr vorkomme, und ein Reinigen der Blase durch Aushauen ganz überflüssig werde, wofür die Erfahrung der großen Fabrik in Beckton bei Woolwich spricht. Anderweitig hat man so günstige Erfahrungen nicht gemacht, und findet, daß sich doch allmälig

---

[1]) Vgl. z. B. das englische Patent von Cormack, Nr. 1368, 2. Juni 1864. Nach Watson Smith hat John Barrow in Manchester seit etwa 1865 Dampf angewendet.

Kokes in den Blasen ansammelt, vielleicht aber nur, weil man sonst die Einführung des Dampfes nur durch ein einfaches Röhrenkreuz u. dgl. mit Ausströmungslöchern bewirkt, während bei Trewby und Fenner's System in Folge der zahlreichen und zweckmäßig angeordneten Ausströmungsöffnungen jeder Theil des Bodens der Blase vom Dampfe bestrichen wird. Ich habe daher gerade ihr (in Beckton allgemein eingeführtes) System meiner Zeichnung der Theerblase zu Grunde gelegt, ohne damit eine Verantwortung dafür übernehmen zu wollen, ob dieses System nicht etwas zu complicirt und dem Verstopfen der einzelnen Ausströmungsröhrchen zu sehr ausgesetzt ist.

Es kann sich ferner darum handeln, in welcher Weise der Dampf überhitzt wird. In einer deutschen Fabrik ist dafür ein System von schmiedeeisernen Röhren, 18 mm weit, von ca. 10 m Gesammtlänge, aber schlangenförmig hin- und hergebogen, so daß es nur eine Grundfläche von etwa 1 × 1 m einnimmt, in einem backofenförmigen Raume über dem Feuergewölbe angebracht. Der Kesseldampf wird, ehe er in diesen Ueberhitzer eintritt, erst in einem Ueberspritztopf von mitgerissenem Wasser befreit, und kommt dann in dem Ueberhitzer selbst auf 275° C. Wo das Dampfrohr wieder heraustritt, ist es mit einem dicken Ueberzuge gegen Abkühlung versehen und verläuft nun oberhalb des (dampfkesselartigen) Theerkessels, in welchen es, über dessen Länge hin vertheilt, vier Abzweigungen absendet. Jede derselben ist außer mit ihrem eigenen Regulirungshahne auch mit einem eigenen Lufthahne versehen, durch welchen man zuerst den Dampf einen Augenblick ausströmen läßt, um etwa doch verdichtetes Wasser auszublasen, ehe man den nach dem Kesselinnern führenden Hahn öffnet. Diese Einrichtung besteht dort schon seit 1873 und hat sich gut bewährt. Der Dampf wird eingelassen, wenn man auf Anthracenöl arbeitet, also wenn die Temperatur der Blase auf 276° gestiegen ist. Von jetzt ab bis zum Schlusse der Destillation wird gar nicht mehr gefeuert, weil die in dem unter dem ganzen Theerkessel hin verlaufenden Gewölbe angesammelte Hitze, zusammen mit dem überhitzten Dampf, zur Destillation völlig ausreicht. Nach Abtreibung des Anthracenöls wird Kreosotöl in die Blase eingepumpt, um weiches Pech oder präparirten Theer &c. zu machen (vgl. Cap. 5) und dadurch die Temperatur so weit erniedrigt, daß man die Blase sofort ablassen und von Neuem füllen kann.

Ein ähnliches System, mit vollständig getrocknetem und dann überhitztem Dampfe, fand ich in einer anderen deutschen Fabrik auf die Blasen von der gewöhnlichen cylindrischen Gestalt mit einwärts gewölbtem Boden angewendet und zur Zufriedenheit arbeitend.

Trewby und Fenner wenden gar nicht überhitzten Dampf an, da sie finden, daß der in ihrem Röhrensystem in so vielen dünnen Strahlen durch den Theer geführte Dampf sich schon im Theer selbst auf die Temperatur desselben überhitzt, worin sie gerade einen der Vortheile ihres Apparates sehen. Aber auch in einer deutschen Fabrik, wo man den Dampf einfach durch ein Röhrenkreuz am Boden der Blase einleitete, fand ich, daß man die früher dort fungirenden Ueberhitzer weggeworfen hatte und sich mit dem Trocknen des Dampfes begnügte, weil derselbe sich ohnehin im Theer selbst genügend überhitze. Nur müsse man beim ersten Anlassen vorsichtig sein — augenscheinlich damit nicht durch Mitreißen von

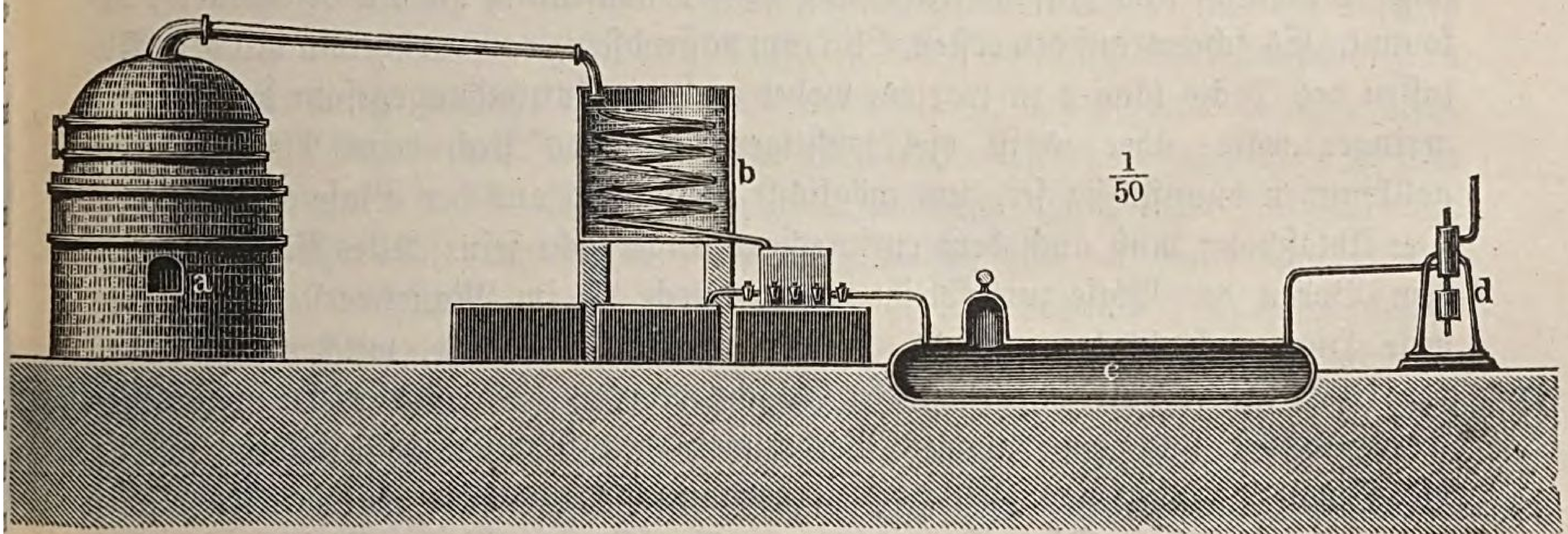
Wasser eine Explosion eintritt, wie das wirklich in Theerfabriken schon mehr als einmal geschehen ist, wenn flüssiges Wasser mit dem auf 300° und darüber erhitzten Blaseninhalt in Berührung kam. Aus diesem Grunde dürfte doch wohl ein schwaches vorgängiges Ueberhitzen wenigstens zur Sicherung einer vollständigen Trocknung jedenfalls zu empfehlen sein, um so mehr, als man dasselbe jederzeit ohne Kosten bewerkstelligen können wird.

Die Anwendung von trocknem Wasserdampf im letzten Stadium der Destillation hat auch noch den Vortheil, daß man beim Ablassen des Pechs keine Luft in die Blase einzulassen braucht, was immerhin möglicherweise zu Entzündungen oder gar Explosionen führen könnte. Cabot[1]) will die Destillation des Anthracens durch Einblasen von Leuchtpetroleum in die Masse begünstigen.

Nach Wurtz[2]) wären in englischen Fabriken mechanische Rührer in den Blasen angebracht, um gegen das Ende der Operation ein Ueberhitzen des Bodens zu vermeiden. Ich habe solche nirgends beobachtet. Audouin, der Director der Compagnie parisienne du gaz, hatte übrigens solche Rührer patentirt[3]), zugleich mit Umrühren durch einen Strom von Leuchtgas, Kohlensäure, Luft oder Rauchgasen. Man soll so 10 bis 15 Proc. mehr Anthracen als sonst gewinnen.

Ausgezeichneten Erfolg soll für das letzte Stadium die Anwendung eines Vacuums haben, welches ich in einer deutschen Fabrik folgendermaßen fungiren sah. Die Destillation wird bei gewöhnlichem Luftdrucke angefangen und fortgesetzt, bis man zum Anthracenöl kommt. Dann aber wird eine Dampfpumpe in Thätigkeit gesetzt, welche nun Gas und Oele zugleich von der Kühlschlange weg in einen großen in der Erde vergrabenen Kessel saugt, wo das Oel mit dem Anthracen ꝛc. sich absetzt, während das Gas von der Pumpe, die dahinter wirkt, ausgestoßen wird. Es wird zu gleicher Zeit auch Dampf in die Blase eingelassen, wie oben beschrieben, aber nur, um den Boden derselben frei zu hal-

Fig. 15.



ten, denn ein Verstopfen kommt selbst ohne den Dampf nie vor; die Pumpe saugt eben die butterartige Masse ganz leicht in den Kessel hinüber. Die Luftverdün-

1) Amer. Pat. Nr. 184142. 2) Mat. color. p. 25. 3) E. P. 13. Mai 1872.

nung in diesem geht bis auf 15 mm Quecksilberdruck herab. In dem Laufe durch diesen Kessel kühlen sich die Producte schon ab, so daß das Gas am anderen Ende fast ganz kalt in die Pumpe geht. Nach Beendigung der Destillation dient derselbe Kessel als Montejus, um die Oele in die Anthracenkrystallisationsgefäße zu drücken. Die ganze Einrichtung hatte sich so bewährt, daß sie auch für das Kreosotöl eingerichtet, aber zur Zeit meines Besuches noch nicht für dieses in Betrieb gesetzt war. Die günstigste Wirkung der Anwendung ist eine große Regelmäßigkeit des Betriebes und die völlige Vermeidung jeder Gefahr einer Verstopfung in den Kühlapparaten. Ein Injector statt der Dampfpumpe zur Hervorbringung des Vacuums war versucht worden, hatte sich aber nicht bewährt. Die ganze Einrichtung ist in Fig. 15 schematisch gezeichnet; es bedeutet hier *a* die Theerblase, *b* das Kühlrohr, *c* den Anthracenölkessel mit Dom, Vacuummeter, Dampfrohr ꝛc., *d* die Luftpumpe.

Ablassen des Pechs.

Wenn man nach der alten Weise arbeitet, so muß man bis zu Ende, und zwar recht scharf feuern; sobald man die Operation beendigt glaubt, öffnet man die Feuerthür, zieht die glühenden Kohlen aus, und in demselben Augenblick hört auch die Destillation auf. Man kann das Pech dann aber nicht sofort ablaufen lassen, theils weil die Gefahr seiner Entzündung dann noch zu groß wäre, theils weil zu viel Hitze in der Blase und dem sie umgebenden Mauerwerk aufgespeichert ist und die Blase durch Ausleeren des Pechs bei dieser Temperatur sehr stark leiden würde. Man muß also jedenfalls einige Zeit warten, ehe man das Pech mit den später zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln auslaufen läßt; je nach Größe der Blasen ꝛc. zwei, sechs, selbst bis zwölf Stunden. Nach dem Ablaufen des Pechs muß man dann auch wieder mehrere Stunden warten, ehe man den kalten Theer in die heiße Blase einpumpt, damit letztere nicht durch die plötzliche Abkühlung und Zusammenziehung Risse, namentlich an den Nietstellen, bekommt. Es scheint auf den ersten Blick am passendsten, von vornherein mit dem Ablassen des Pechs länger zu warten, wobei auch die Entzündungsgefahr des letzteren geringer wäre; aber es ist viel wichtiger, daß das Pech beim Ablassen noch vollkommen dünnflüssig sei, um möglichst vollständig aus der Blase auszufließen. Der Ablaßhahn muß auch dem entsprechend angebracht sein. Alles Pech, was auf dem Boden der Blase zurückbleibt, wird durch die im Mauerwerk zurückgebliebene Hitze noch härter gemacht, bis zu eigentlichem Kokes, welcher den Boden der Blase als schlecht wärmeleitende Schicht bedeckt, sich nicht mehr im frischen Theer auflöst und ein baldiges Verbrennen des Bodens herbeiführen würde, wenn man ihn nicht von Zeit zu Zeit mechanisch heraushiebe, wie den Kesselstein aus Dampfkesseln. Dies ist bei den gewöhnlichen englischen Blasen oft schon nach der dritten oder vierten Destillation erforderlich, bei richtiger Anbringung des Hahnes, Schutzgewölbe über dem Feuerroste und zwölfstündigem Warten jedoch nur alle Monat einmal.

In den deutschen Fabriken gestaltet sich diese Operation zu einer einfacheren und leichteren dadurch, daß man zwar zunächst so viel Oel abdestillirt, um in

der Blase nur hartes Pech zurückzubehalten, dann aber wieder Schweröl in dieselbe zurückpumpt, um durch dessen Mischung mit dem flüssigen harten Peche (10 bis 20 Thle. Oel auf 100 Thle. Pech) weiches Pech in verschiedenen Graden der Zähigkeit oder sogenannten präparirten Theer u. dgl. (s. Cap. 5) darzustellen. Dies ist hier durch die Unmöglichkeit, das harte Pech als solches zu verwerthen, geboten. Ein Verstopfen des Ablaßhahnes in der Blase, sowie ein Entzünden des Pechs an der Luft beim Ablassen ist hier nicht zu besorgen; auch ein Anbacken von Kokes würde wohl hier selbst dann nicht in erheblichem Maße stattfinden, wenn man nicht ohnehin in den mir persönlich bekannten Fällen stets Dampf anwendete.

Man kann auch einen Ablaßhahn ganz ersparen, indem man das Pech nach Beendigung der Destillation und nachdem man, wie auch sonst immer, gewartet hat, bis das Mauerwerk sich etwas abgekühlt hat, vermittelst Dampfdruck durch ein Steigrohr oben aus der Blase herausdrückt.

Nach Brönner (Priv.-Mitth.) soll dieses Verfahren sich sehr gut bewährt haben, doch darf man das Abdrückrohr nicht unter 8 cm weit machen, muß es senkrecht bis zum höchsten Punkte aufsteigen und dann in einem sanften Bogen abfallen lassen, muß es vor dem Abdrücken durch Dampf erwärmen und diesen ganz trocken anwenden. Man kann dann das Pech nach einer beliebig entlegenen Stelle hindrücken, und kann auch, wenn man sonst will, Blasen mit nach auswärts gebogenem Boden anwenden. (Bei dieser Art des Abdrückens wird eine Gefahr der Entzündung des Pechs in der Pechkammer kaum existiren.)

Das Auslassen des Pechs ist also eine ganz einfache Arbeit, wenn man weiches Pech macht. Hierbei ist nämlich einerseits die Temperatur nicht so hoch, daß dasselbe an der Luft viele Dämpfe ausstieße und leicht Feuer fangen könnte; andererseits verstopft sich der Ablaßhahn der Theerblase nicht so leicht. Ganz anders ist es dagegen, wo man, wie in England und Frankreich, das harte Pech selbst aus der Blase abläßt. Hier muß man nicht nur, wie schon S. 120 bemerkt, das flüssige Pech einige Zeit lang in der Blase selbst etwas abkühlen lassen, sondern muß es auch durch ein geschlossenes Rohr zunächst in einen von der Luft abgeschlossenen Behälter einlaufen lassen, bis es so weit abgekühlt ist, daß es keine Dämpfe mehr ausstößt und sich an der Luft nicht mehr entzündet; erst dann kann man es zum völligen Erstarren in die offenen Pechgruben ablassen. Hier sollte jedenfalls der Hahn der Theerblase mit einem Reinigungsflansch und mit einer Vorrichtung zum Erhitzen versehen sein, um das schließlich darin festsitzende Pech auszuschmelzen. Man thut dies am besten am Ende jeder Operation, ehe die Blase von Neuem gefüllt wird; es geschieht dann mit viel weniger Gefahr, als wenn man wartet, bis man das Pech ablassen will. In dieser Beziehung ist schon die in unserer Fig. 4 (S. 91) angedeutete Einrichtung empfehlenswerth. Der Hahn liegt in einer Nische der Blaseneinmauerung, zu deren beiden Seiten, nur durch ganz dünne Mauern davon getrennt, die Feuerzüge verlaufen. Sollte ihn dieses noch nicht warm genug halten, so macht man in der Nische selbst ein kleines Feuer von Holz um den Hahn herum, oder man füllt sie mit Sand und erhitzt diesen durch ein kleines Feuer. Zuweilen umwindet man auch den Hahn mit einem Dampfrohre; doch ist dessen Hitze oft nicht ausreichend, um hartes Pech

zu schmelzen, nur allenfalls hinreichend, um es zu erweichen. Unter allen Umständen muß der Ablaßhahn auf der der Feuerthür gegenüber liegenden Seite liegen, damit die beim Ablassen herausdringenden Dämpfe nicht Feuer fangen können.

Der Ablaßhahn führt durch ein kurzes Abfallrohr in eine eiserne oder gemauerte, mit Eisenblech bedeckte Rinne, durch welche das Pech in eine Kammer zur vorläufigen Abkühlung läuft. Es ist besser, eine Rinne als eine Röhre hierfür zu nehmen, es müßte denn die Pechkammer in unmittelbarer Nähe der Blase stehen, weil hier schon leicht ein Erstarren eintritt, was bei einer Rinne weniger schadet. Man überschüttet den Deckel derselben mit Erde, um die Luft besser abzuhalten und Abkühlung zu vermeiden, muß übrigens trotzdem öfters das darin sich festsetzende Pech loshauen. Wenn man die Luft hier nicht gut abhält, so kann sich das Pech beim Ablassen leicht entzünden, und die Entzündung pflanzt sich dann leicht nach der Pechkammer fort, wo dann eine Explosion fast sicher die Folge ist. Die Rinne muß genügenden Fall besitzen und soll keine scharfen Biegungen machen.

In der Pechkammer soll das Pech so lange (4 bis 5 Stunden) bleiben, bis es keine Dämpfe mehr entwickelt und ohne alle Gefahr an die freie Luft gelassen werden kann; dies ist nicht möglich, ohne daß es schon etwas zäh wird, weshalb stets etwas in der Kammer zurückbleibt und von Zeit zu Zeit mit der Pickhaue entfernt werden muß. Die Kammer wird entweder von Mauerwerk mit Ziegelboden und gewölbter Decke, oder in beliebiger Gestalt aus Eisenblech gemacht. Eine gemauerte Pechkammer für zwei Blasen à 22 t Inhalt hatte im Lichten 6,6 m Länge, 2,1 m Breite und 2,4 m Höhe bis zum Gewölbescheitel. In den beiden Stirnseiten sind Einfuhrlöcher von 0,9 m im Quadrat, verschlossen durch Eisenbleche und mit Lehm verstrichen. An einer Stirnseite mündet die Pechrinne ein, an der entgegengesetzten Seite befindet sich dicht über dem Boden ein durch Lehm oder durch eine Eisenstange verschlossenes Stichloch, von welchem offene Rinnen nach den verschiedenen Pechgruben führen.

Eiserne Pechkammern sind entweder kasten- oder kessel- (walzen-) förmig; sie sind theurer und leiden mehr durch das Aushauen, kühlen aber weit schneller. Auf letzteres kommt es freilich nicht so sehr an, da doch jedenfalls die Abkühlung erfolgt, ehe die Kammer für eine neue Charge gebraucht wird.

Bisweilen wird keine Pechkammer angewendet, und das Pech so lange in der Blase abkühlen gelassen, daß man es gleich in die offenen Gruben laufen lassen kann. Bei hartem Pech ist dieses Verfahren jedenfalls nicht räthlich; man muß die Blasen viel länger feiern lassen, und muß sie nach jeder Operation befahren und durch Handarbeit reinigen.

Der letzte Theil des ganzen Apparats sind die Pechgruben, welche gerade vor der Pechkammer liegen, mit ganz horizontalem Ziegelpflaster und 0,5 m hohen Seitenmauern, sonst von ganz beliebiger, dem Terrain anzupassender Gestalt und von hinreichendem Flächenraum, daß das Pech sie nie mehr als 0,3 m hoch zu füllen braucht. Es müssen ihrer mindestens zwei vorhanden sein, um sich ihrer abwechselnd zu bedienen, so daß immer in einer derselben das Pech völlig erkalten und fest werden kann. Im heißen Sommer befördert man dies wohl durch Auf-


spritzen von Wasser. Es ist zweckmäßig, den Boden der Pechgruben vor dem Gebrauche mit Kalk zu tünchen, damit er recht eben wird und das Pech sich später leicht loslöst. Hartes Pech wird so spröde, daß es sich sehr leicht mit einer Spitzhaue in großen Schollen aufhauen und so entfernen läßt. Der dabei unvermeidlich entstehende Staub hat eine stark entzündende Wirkung auf die Augen, und es ist daher den Arbeitern anzurathen, dieselben während des Aufhauens mit Flor zu verbinden oder durch Scheubrillen zu schützen; auch verrichtet man die Arbeit lieber bei Nacht als bei Sonnenlicht. Im Sommer ist sie natürlich noch viel unangenehmer als im Winter.

Watson Smith macht darauf aufmerksam, daß die Pechgruben so eingerichtet werden müssen, daß keine Regenwasserlachen darin stehen bleiben, weil sonst das einlaufende Pech beim Erstarren porös und dadurch schwerer verkäuflich wird.

Statt der eben beschriebenen einfachen Kühlkammer für Pech ist in der Pariser Gasanstalt eine besondere von Regnault angegebene Einrichtung getroffen, welche auch in der Fabrik zu Beckton bei London fungirt und in Fig. 16 (a. f. S.) veranschaulicht ist.

Das Pech fließt aus der Blase durch den Hahn *a* und ein mit Reinigungsstutzen *b* versehenes Rohr in den Eisenkasten *c*, in welchem es 5 bis 6 Stunden bleibt und sich etwa auf 200° abkühlt; aus diesem durch den Hahn *d* und das Rohr *e* in ein halb in der Erde stehendes Eisenblechgefäß *f*, etwa 2 m breit, 10 m lang und 3 m hoch, welches das Pech einer ganzen Anzahl von Blasen aufnimmt. Seiner ganzen Länge entlang läuft eine gemauerte, 1,5 m tiefe Grube *h*, mit *f* durch Löcher *g* am Boden communicirend. Ein Eisenblech *i* verhindert, daß das von *f* herüberkommende, jetzt etwa 120° warme Pech sofort an die Oberfläche steigt; es kann vielmehr nur an dem Rande von *i* vorbeigehen. Das Pech in *f* und *h* bleibt von einer Operation zur anderen flüssig, da es durch den Erdboden vor zu schneller Abkühlung geschützt ist. Auf der Oberfläche von *i* bildet sich jedoch eine feste, noch immer elastische Kruste, was man nöthigenfalls durch Aufspritzen von Wasser befördert. Wenn nun neues, ganz heißes Pech von *a* abgelassen wird, so fließt dieses in *f* auf die Oberfläche des schon großentheils erkalteten, aber noch immer flüssigen Pechs von der letzten Operation und drängt dieses durch *g* nach *h*, dessen eigener, wiederum etwas kälterer Inhalt bei *i* vorbei aufsteigt und unter der festen Kruste bei *k* in die offenen Gruben *l* einfließt, um dort in 8 bis 10 Tagen ganz zu erstarren. Das ganz heiße Pech in *f* hat inzwischen Zeit, sich abzukühlen; die von ihm und in *c* aufsteigenden Dämpfe, welche durch das Rohr *m* communiciren, werden an den durch die Luft gekühlten Eisenwandungen condensirt oder einfach von dem flüssigen Peche wieder absorbirt. Das in ein mit Theer gefülltes Gefäß tauchende Rohr *n* dient zum Entweichen der Luft beim Einlaufen des Theeres und zugleich als eine Art Sicherheitsventil. Außerdem aber trägt (in London) *f* noch auf seinem im Deckel angebrachten Mannloche einen lose aufliegenden, nur mit Scott's Cement verkitteten Deckel, welcher ebenfalls die Function eines Sicherheitsventils versieht. Durch diesen Apparat wird in der That jede Belästigung durch die vom Pech abgegebenen Dämpfe und selbstredend jede Feuersgefahr so vollkommen verhütet,

Fig. 16.



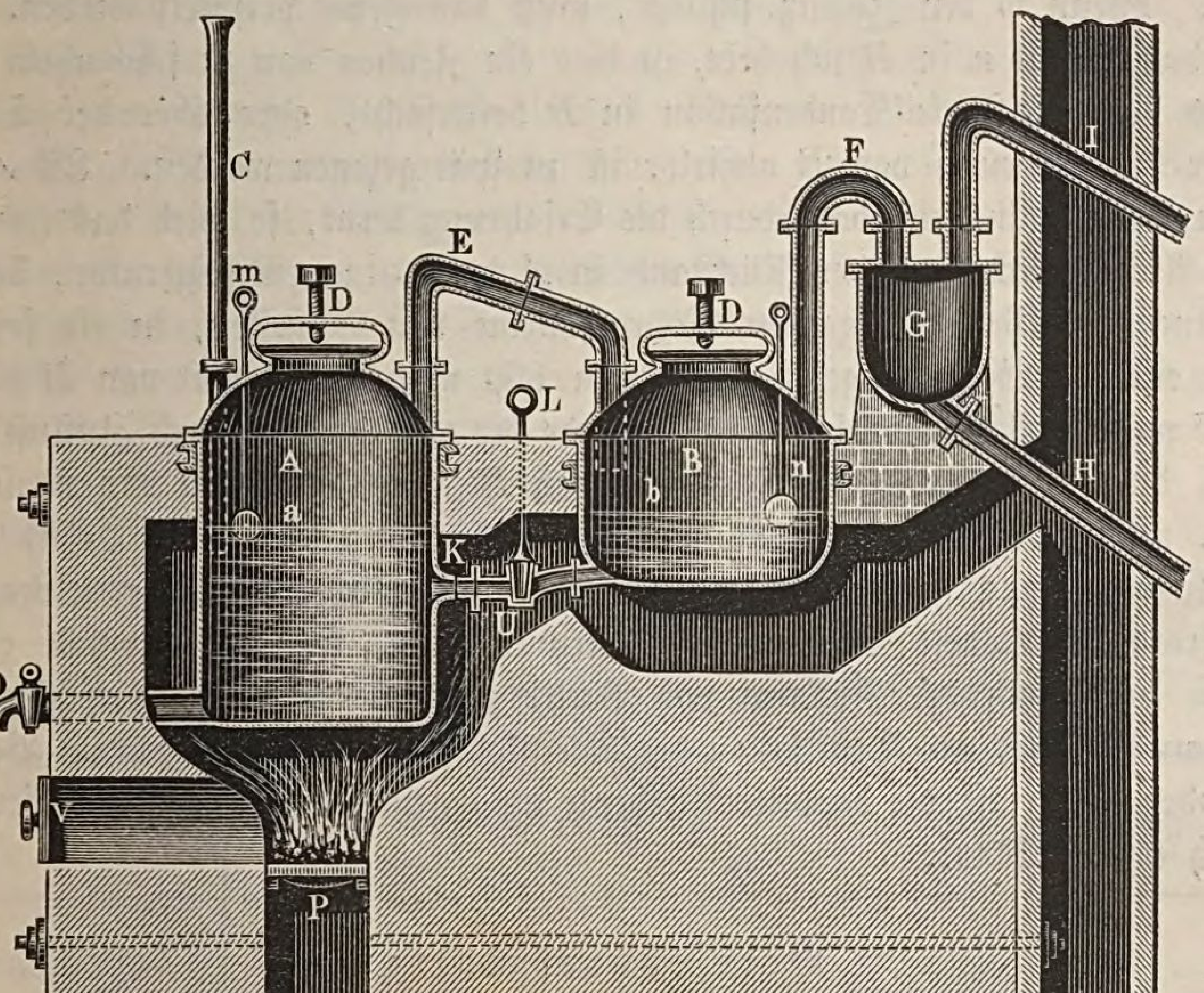
daß ich, während des Ablassens daneben stehend, dasselbe nur an der Oeffnung *k* durch das Ausfließen des zähen Pechs bemerken konnte. Beim directen Ablassen des Pechs würden die schweren, gelben Dämpfe desselben, welche namentlich die Augenlider sehr reizen, weit und breit Belästigung hervorbringen, abgesehen von der Gefahr ihrer Entzündung.

Continuirliche Destillation des Theers.

Verschiedene Versuche sind gemacht worden, um die Destillation des Theers zu einer continuirlichen Operation zu machen, so daß fortwährend neuer Theer einfließt und das Pech abfließt. Mallet[1]) läßt den Theer auf einem hinreichend langen Bleibade circuliren, so daß er auf seinem Wege successive alles leichte und schwere Oel abgiebt und hinten als Pech abfließt. Die Fractionirung geschieht dadurch, daß der Theer um Scheidewände herumfließen muß, welche seine Circulation nicht aufhalten, aber die Dämpfe in zwei oder drei Kategorien trennen. Nach Knab komme aber dabei kein ökonomischer Vortheil heraus.

Ein Vorschlag von Vohl[2]) bezweckt ebenfalls fractionirte Destillation bei constantem Niveau, namentlich um dem Nachtheile des Zurückhaltens der leichten

Fig. 17.



Oele durch die schweren zu begegnen. Hierzu dient der in Fig. 17 verdeutlichte Apparat. *A* und *B* sind gußeiserne Destillationskessel, *C* Zuflußrohr, 75 bis 100 mm

---

[1]) Girard & Delaire, Dérivés p. 11. [2]) Dingl. Journ. 177, 133.

in die Flüssigkeit eintauchend. *DD* Mannlochdeckel. *E* Abzugs- resp. Steigrohr für die in *A* sich entwickelnden Dämpfe, wodurch sie nach *B* geführt werden; *F* ebenso für die von *B* nach dem Separator *G* übertretenden Dämpfe; *H* Abzugsrohr für die schweren Oele, in Verbindung mit einer Kühlschlange stehend; *I* Abzugsrohr für die leichtesten Oele, ebenfalls mit einem Kühlapparat in Verbindung; *K* Verbindungsrohr zwischen beiden Kesseln, mit dem eingeschraubten Hahn *U*, den man durch die Handhabe *L* öffnen kann, um die Flüssigkeit von *B* nach *A* abzulassen. *m* und *n* sind Schwimmer, wovon *m* so angelegt ist, daß beim Steigen der Flüssigkeit in *A* über das Niveau *a* derselbe durch eine Hebelvorrichtung den Zuflußhahn für das Rohr *C* schließt; *n* ist mit einem losen Ventilschluß angelegt, der sich bei zu hohem Niveau öffnet. *O* Ablaßhahn für die schweren Oelrückstände in *A*. *P* Feuerung mit der Schüröffnung *V*. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird *A* bis *a* durch *C* gefüllt, der Inhalt zum Sieden gebracht und dann ein dünner continuirlicher Strahl durch *C* zufließen gelassen. Bis *A* in starkem Destilliren begriffen ist, hält man die Flamme durch einen Schieber von *B* ab und läßt sie durch einen anderen Canal direkt in den Schornstein gehen. Inzwischen werden *B* und *C* sich stark erwärmen und durch *H* ein beständiger Oelstrahl abdestilliren. Nun wird durch Oeffnung des Schiebers das Feuer von *P* auch unter *B* weggeführt. Man erhält nun durch *I* leichtere und durch *H* schwerere Oele; in *B* bleiben sehr schwere Oele zurück. Wenn *m* den Zufluß schließt, muß das Feuer verstärkt werden. Auch wenn das Ventil *n* in *B* sich hebt, ist dies ein Zeichen von zu schwachem Feuer, welches eine zu starke Condensation in *B* verursacht, oder aber der Schieber, welcher die Feuerung von *B* abhielt, ist zu spät gezogen worden. Ist *A* abgetrieben, was man sehr bald durch die Erfahrung lernt, so wird das Feuer mit nasser Asche gedeckt und der Rückstand in *A* durch einen Refrigerator, bestehend aus einem in Wasser liegenden Röhrensysteme von Gußeisen, in ein fest zugedecktes eisernes Gefäß abgelassen. Dann läßt man den Inhalt von *B* durch *K* und *U* nach *A* fließen, ersetzt das Fehlende bis zur Linie *a* durch Zufluß bei *C*, schließt durch den Schieber das Feuer von *B* ab und beginnt von Neuem wie vorher. Ein solcher Apparat (gebaut von Thiriart u. Co. in Cöln) soll in 12 Stunden $1^1/_2$ t fertiges Photogen liefern, und zwar bei richtiger Behandlung der Braunkohlenrohöle oder des Petroleums sofort fertiges Brennöl ergeben. Hierfür war auch der Apparat von Vohl zunächst bestimmt, doch glaubte er, daß man ihn auch zur Destillation der Steinkohlentheeröle mit großem Vortheile verwenden und fast die doppelte Ausbeute an basenbildenden Kohlenwasserstoffen dadurch erzielen könne.

Betriebsresultate.

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich ungemein nach der Größe und zum Theil auch nach der Gestalt der Blasen. Hierüber sind mir aus neuester Zeit folgende Angaben gemacht worden. In Paris dauert die

Destillation von je 6500 kg 31 bis 32 Stunden incl. Abkühlung. Vorlauf und Leichtöl kommen 14 Stunden lang. An Feuerung braucht man im Ganzen 14 hl „coke aggloméré“.

In einer Londoner Fabrik wird jede Blase von 2000 Gal. = etwa 10 t Inhalt alle 24 Stunden abgetrieben. Man rechnet 14 Stunden auf die eigentliche Destillation und die übrige Zeit auf das Abwarten bis zum Ablaufen des Pechs, das Abkühlen bis zum neuen Füllen, das Füllen und Anheizen.

Bei kleineren Blasen (von 1200 Gallonen = 6 t) wird um 6 Uhr gefüllt und angeheizt; eine Stunde später beginnt der Theer zu steigen und das Feuer wird jetzt sehr sorgfältig regulirt; um 8 Uhr beginnt die Destillation; das Schweröl kommt um 2 Uhr und um 5 Uhr Nachmittags ist alles beendigt.

In einer deutschen Fabrik braucht jede (liegende) Blase von 18 t Inhalt 52 Stunden zum Abtreiben und ruht dann 12 Stunden bis zum Wiederfüllen. In einer anderen brauchen 40 bis 50 t Theer nur 36 bis 42 Stunden zur Destillation, und noch 6 Stunden zur Abkühlung der Blase. In einer dritten braucht man für 20 bis 25 t 36 Stunden.

In der englischen Fabrik, welche ich früher dirigirte, betrug die Destillationsdauer des Vorlaufs von 22 t Theer 10 Stunden; diejenige des Leichtöls (bis 1,0 specif. Gew.) 6 Stunden, die des Schweröls (incl. Anthracenöl) 12 bis 14 Stunden. Vor dem Ablassen des Pechs wartete man 12 Stunden, konnte aber nach demselben gleich wieder mit der Füllung beginnen.

Nach Watson Smith treibt man (in Lancashire) 20 t-Blasen bei Anwendung von Dampf im Endstadium 4 Mal per Woche (von 6 Tagen) ab, wenn nicht auf Anthracenöl gearbeitet wird, oder, wenn dies der Fall ist, 3 Mal wöchentlich, 7 Mal in 14 Tagen. 10 t-Blasen treibt man 6 Mal per Woche ab.

Das Ausbringen an den verschiedenen Destillaten aus dem Theer ist nach verschiedenen Quellen im Folgenden zusammengestellt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß diese Angaben nicht unmittelbar mit einander vergleichbar sind, da die Fractionirung durchaus nicht überall in gleicher Weise vorgenommen wird, wie wir früher gesehen haben.

Um nicht die Resultate aus einander zu reißen, seien gleichzeitig auch die Mengen der End- (Handels-) Producte, wo sie angegeben sind, mit angeführt.

Durchschnitt meiner eigenen Resultate mit mittelenglischen Theeren.

	Per Ton = 1016 kg	Per 1000 kg
Ammoniakwasser .	3 Gall.[1]	13,4 l
Vorlauf	5,5 — 8, im Mittel 6,3 Gall.	24,5 — 35,6, im Mittel 28,3 l
Leichtöl	13,5 — 15 Gall.	60,3 — 67,0 l
Schweröl	68 „	303,8 l
Pech (hartes) . .	11 Ctr.	550 kg

[1]) à 4,53 l.

Endprodukte (eigene Resultate) aus 1 Ton = 20 Ctr.

Herkunft des Theers	Specif. Gew. Gall.	Vorlauf Gall.	Leichtes Oel Gall.	50 proc. Benzol Gall.	Carburirnaphta Gall.	Brennnaphta Gall.	Schweröl direct destillirt Gall.	Schweröl im Ganzen Gall.	Ammoniakwasser Gall.	Pech (hartes) Ctr.
Coventry[1])	1,145	6	21,25	2,88	2,69	3,51	66,66	83,25	3	11,75
Wolverhampton[2]) .	1,130	8,75	17,25	2,89	3,47	1,91	65,0	80,8	2,75	10,75
Mittel verschiedener mittelenglisch. Gasfabriken[3])	—	6	15	3,30	2,40	1,50	68	80	—	11
Minimalresultate[4]) sicher zu erwarten .	—	—	—	3,06	2,48	1,62	—	80	—	11

Nach Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., 6. Bd., S. 1169, ergab in Procent:

	Theer aus süddeutschen Gasfabriken	Theer aus norddeutschen Gasfabriken a	Theer aus norddeutschen Gasfabriken b
Leichtes Oel	10,5	8,4	8,9
Mittelöl	—	9,4	10,6
Schweröl	27	23,9	24,6
Pech	57	50,9	50,9
Ammoniakwasser und Verlust . . .	5,5	7,4	5,9

Nach Thenius[5]) bekommt man aus 100 Thln. Theer (vergl. oben S. 3):

---

[1]) und [2]) Laboratoriumsproben mit je ½ Ctr. angestellt.

[3]) und [4]) Ausbeute bei der Fabrikarbeit.

[5]) Deutsche Industrie-Zeitung 1865, S. 292. Wagner's Jahresbericht 1865, S. 738.

	Als Nebenproduct in der Leuchtgas-fabrikation gewonnen Proc.	Als Hauptproduct durch trockene Destillation gewonnen Proc.	Als Hauptproduct durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen Proc.
Ammoniakwasser	4,0	4,00	6,22
Leichtöl (specif. Gew. 0,900)	4,0	30,32	25,34
Schweröl („ „ 1,020)	32,0	38,13	32,53
Paraffinhaltiges Oel	—	—	13,68
Asphaltpech	56,0	18,75	16,03
Gase und Verlust	4,0	8,50	6,20

Nach Wurtz (Matières colorantes p. 18) geben 1000 kg Theer, im Werthe von 90 Frcs.:

	kg	kg	kg = Frcs.
Ammoniakwasser	—	14	14 —
Vorlauf (Essenz)	18 — 20	20 — 40	20 = 10,00
Leichtöl		70 — 80	70 = 35,00
Schweröl	240 — 260	330 — 350	320 = 48,00
Anthracenöl, 10 proc.	9,5 — 10	100 — 110	100 = 60,00
Pech	660 — 650	350	350 = 17,50
			170,50

(Die enormen Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Spalte sind unerklärlich. Die Angaben der letzteren sind kaum glaubwürdig; z. B. den Theer bis auf nur 350 kg selbst des härtesten Pechs herabzudestilliren, ist nicht gut möglich. Ebenso ist es nicht möglich, 1 Proc. reines Anthracen aus dem Theer zu gewinnen.)

Nach „Chem. Industrie“ 1879, S. 282, liefern 100 kg Theer der Berliner Gasanstalten im Durchschnitt:

Benzol und Toluol . . .	0,80 kg	
Andere wasserhelle Oele . .	0,60 „	
Krystallisirte Carbolsäure .	0,20 „	
Kresol &c. zur Desinfection .	0,30 „	
Naphtalin	3,70 „	5,60 kg
Schweröle zur Holzimprägnirung		24,00 „
Anthracen (rein)		0,20 „
Pech		55,00 „
Wasser und Verlust		15,20 „
		100,00 kg

Nach „Chemistry, by Writers of Eminence“, London, Mackenzie, I, S. 500, erhält man aus dem Theer:

Ammoniakwasser etwa	4	Gew.-Proc.
Vorlauf	1,5	„
Leichtöl	1,5	„
Kreosotöl	22	„
Anthracenöl	4	„
Pech	67	„

Aus derselben Quelle, S. 506, stammen folgende Angaben:

Nach Letheby giebt eine Tonne Gaskohle in London 9 bis 10 Gall. (= 41 bis 45 l), im übrigen England 15 Gall. (= 73 l) Theer. 1000 Gall. (= 5,2 Tons) Londoner Theer geben:

	Gall.	Durchschnitt Gall.
Ammoniakwasser	20 bis 28	24
Crude naphta (= Vorlauf)	12 „ 20	16
Leichtöl	4,8 „ 14	12
Kreosotöl	275 „ 296	288
	Tons	Tons
Pech	3,2 bis 4	3,6

Nach der Rectification und Reinigung ergeben die 1000 Gall. Theer:

40proc. Benzol . .	3,44 Gall.	= 6,84 zu 90 Proc.
90 „ „ . .	5,31 „	
Auflösungsnaphta .	4,18 „	
Brennnaphta . .	1,2 „	
Schweröl im Ganzen	301,87 „	

Nach Watson Smith giebt Theer in Lancashire (wo meist Cannelkohle zur Gasfabrikation gebraucht wird) im Durchschnitt auf 1000 Gallonen von 1,16 specif. Gew. = 5,3 Tons:

	Gall.		Gew.-Proc.
Ammoniakwasser von 4 Proc . .	25	=	2,2
Vorlauf	28	=	2,2
Leichtöl	131	=	10,6
Schweröl	87	=	7,6
Anthracenöl	191	=	16,9
	Tons		
Pech	3,25	=	60,5

Bei der Rectification ꝛc. erhält man daraus:

Benzol (90proc.) etwa.	6 Gall.
Auflösungsnaphta	74 „
Carbolsäure	6,5 „
Anthracen (30proc.)	0,5 Ctr.

Gleich 0,15 Ctr. (7,5 kg) reinem Anthracen.

A. J. Dickinson giebt als Durchschnitt von Londoner Theer für 1000 Gall.:

	Gall.	Vol.-Proc.
Naphta mit 6 Proc. Benzol . .	30	3
Ammoniakwasser	30	3
Anthracen (25proc.)	10	1
Pech	650	65
Kreosotöl, Schmieröl ꝛc.	280	28

Folgende Tabelle des Ausbringens aus einer 20 t-Blase von Watson Smith[1]) ist recht lehrreich. Der Theer (Lancashire) hatte ein specifisches Gewicht von 1,167 bei $15^1/_2{}^0$ C. Die Blase faßte 3672 Gall. = 19,125 Ctr. (engl.). Vom Destillat wurden folgende einzelne Portionen aufgefangen:

Nr.		Specif. Gew.	Bei
1	100 Gall. Rohbenzol (Vorlauf)	0,897	10° C.
2	90 „ Ammoniakwasser mit 4 Proc. NH_3		
3	100 „ Leichtöl (incl. Carbolöl)	0,932	16° „
4	100 „ „	0,960	22° „
5	100 „ „	0,980	22° „
6	100 „ „	0,991	29° „
7	100 „ „	1,010	24° „
8	100 „ „	1,014	28° „
9	100 „ Schweröl	1,021	28° „
10	100 „ „	1,025	23° „
11	100 „ „	1,031	24° „
12	100 „ „	1,034	25° „
13	100 „ „	1,043	25° „
14	100 „ „	1,048	22° „
15	100 „ Rothes Oel	1,059	24° „
16	100 „ „ „	1,066	30° „
17	100 „ „ „	1,085	33° „

[1]) Priv.-Mitth.

Die Fractionen 9 bis 11 gaben beim Erkalten reichliche Ausscheidungen von Naphtalin. Von Nr. 12 an setzte man zur Krystallisation für Anthracen bei Seite; doch zeigte 12 bis 14 kaum irgend welche Ausscheidungen; erst die „rothen Oele" von Nr. 15 an gaben Anthracen und zwar bei dreimaliger Destillation 2,617 Proc. des Oeles, oder 0,35 Proc. des Theers an Roh-Anthracen (Anthracene cake; dies ist eine sehr geringe Ausbeute).

Das Gewicht des Pechs betrug 11,48 t; aus ihm konnte noch 0,556 vom Pech, oder 0,33 vom Theer, an Rohanthracen gewonnen werden.

Aus Theer von Wigan-Cannel-Kohle erhielt Watson Smith auf 6,2 t:

Rohbenzol (Vorlauf)	29	Gall.,	specif.	Gew.	0,919
Leichtöl	100	„	„	„	1,000
„	100	„	„	„	1,019
Schweröl	220	„			
Rothes Oel . . .	295	„			
Pech	4	Tons			

Das Schweröl war sehr klar und setzte beim Abkühlen nur Spuren von Naphtalin ab; daneben enthält es ein wenig Paraffin.

Derselbe erhielt aus Manchester-Theer im Ganzen:

				Preis 1870			
Angewendet:	19,125 t	Theer	25	Sh.	per	Tons
Erhalten:	11,475 t	Pech	20	„	„	„
	0,137 t	Rohanthracen	1	„	„	Pfd.
	1360 Gall.	Schweröl	1	d	„	Gall.
	30 „	rohe Carbolsäure (extra gut) .	3	Sh.	„	„
	149 „	rectificirte Auflösungsnaphta .	$1^1/_2$	„	„	„
	$55^1/_2$ „	50 proc. Benzol	$2^1/_2$	„	„	„
	90 „	Ammoniakwasser (3 proc.)				

Zur Verarbeitung wurden gebraucht:

10 t Kohlen für Theerblase, Dampf ꝛc.,
$14^1/_2$ Gall. concentrirte Schwefelsäure,
$10^1/_4$ „ 60 grädige „
0,112 t Aetznatron (60 proc.),
0,1 bis 0,15 t Aetzkalk.

Nach der Chemiker-Zeitung 1879, S. 148, geben 11 250 l = 10 t Londoner Theer:

Benzol (50 proc.) . .	12,96 l	=	1,1	Proc.
Auflösungsnaphta . .	12,15 „	=	1,0	„
Brennnaphta . . .	16,75 „	=	1,4	„
Kreosotöle	373,5 „	=	35,0	„
Anthracen (30 proc.) .	11,25 „	=	1,0	„
Pech	5870 kg	=	58,6	„

Nach Calvert[1]) ergiebt der Theer aus:

	Leichtöl Proc.	Neutrales Schweröl Proc.	Phenol Proc.	Paraffin Proc.	Naphtalin Proc.	Pech Proc.
Boghead	12	30	3	41	—	14
Cannelkohle	9	40	14	—	15	22
Newcastle Kohle	2	12	5	—	58	23
Staffordshire Kohle	5	35	9	—	22	29

(Diese in allen Büchern wiederholten Angaben sind augenscheinlich falsch. Man kann wahrlich nicht Theer ohne allen Verlust destilliren — alle Zahlen gehen gerade auf 100 auf — und geradezu unsinnig ist die Angabe, daß in dem Newcastler Theer nur 18 Proc. flüssige Producte auf 58 Proc. Naphtalin und 23 Proc. Pech vorkommen sollen.)

Nach Häußermann[2]) liefern 100 Thle. Theer aus deutschen Kohlen:

5 bis 8	Proc.	Leichtöl,
25 „ 30	„	Schweröl,
8 „ 10	„	Anthracenöl,
50 „ 55	„	Pech.

An Endproducten soll der Theer ergeben:

0,6	Proc.	Benzol,
0,4	„	Toluol,
0,5	„	höhere Homologe,
8 bis 12	„	reines Naphtalin,
5 „ 6	„	Phenol,
0,25 bis 0,3	„	Anthracen.

Wenn man eine Theersorte in kleinerem Maßstabe auf ihr Ausbringen probiren will, so muß man eine Destillation ganz nach denselben Regeln wie im Großen vornehmen. Das Resultat derselben wird um so zuverlässiger sein, je größer der Maßstab der Probeoperation ist. Bei Anwendung von 50 l werden z. B. die Resultate nur annähernde sein, namentlich für Benzol und Naphta. Besser fährt man schon mit Proberetorten von 300 bis 400 l; noch sicherer aber, wenn man 800 bis 1000 l aus einer Leichtölblase (Cap. 9) destillirt. Die dabei gewonnenen Producte werden gewogen resp. gemessen und Leichtöl und Vorlauf nach den am Schlusse von Cap. 10 gegebenen Regeln auf ihr Ausbringen an Benzol und Naphta geprüft.

Nach Watson Smith kommt der reichste und beste Theer aus Privatgasanstalten, wie sie in England häufiger als auf dem Continent bei Fabriken

[1]) Compt. rend. 49, 262. [2]) Industrie der Theerfarbstoffe S. 13.

und selbst bei Privatwohnsitzen, welche entfernt von größeren Städten sind, angetroffen werden, darum, weil hier nicht, wie in den großen Actienfabriken, auf möglichste Ausnutzung der Kohlen gesehen wird. Es giebt Unternehmer, welche es sich zum Geschäfte machen, im Lande herumzufahren, solchen Theer (und Ammoniakwasser) von kleinen Gasanstalten zusammenzukaufen, und in ihren Faßwagen oder Canalbooten den Fabriken zuzuführen.

Fünftes Capitel.

Das Pech.

Es ist im vorigen Capitel erwähnt worden, daß man je nach der Art der Destillation einen mehr oder weniger consistenten Rückstand erhält. Wird nur das Leichtöl abdestillirt, also so lange, bis das specifische Gewicht des Destillates dem des Wassers gerade gleichkommt, so erhält man „Asphalt“ (brai liquide), etwa 80 Proc. vom Gewichte des Theers; destillirt man etwa 10 Proc. vom Theer mehr ab, so bekommt man schon weiches Pech, dann mittelhartes und endlich, wenn man so weit geht, als es in schmiedeeisernen Gefäßen gut angeht (s. oben S. 16), hartes Pech.

Der **Asphalt** enthält also noch sämmtliches Schweröl, d. h. Naphtalin, Phenole und alle höher siedenden Körper. Man verwendet ihn da, wo es sich um Abhaltung von Bodenfeuchtigkeit, Schutz von im Boden versenkten Eisenröhren oder Reservoiren handelt. Zu diesem Zwecke mischt man die halb flüssige Masse mit Sand, Asche u. dgl. bis zur klumpigen Consistenz und wendet diese Mischung in einer Schicht von 10 bis 15 cm Dicke an. (Näheres über solche Mischungen weiter unten.)

Ein solcher „Asphalt“, direct durch Verdampfen von Theer hergestellt, dürfte jetzt nicht mehr so oft als früher verwendet werden; dagegen stellt man häufig ähnliche Mischungen künstlich dar, indem man nach völligem Abtreiben des Anthracenöls die inzwischen von werthvolleren Bestandtheilen (namentlich Phenol und Anthracen) befreiten Schweröle wieder in die Blase zurückpumpt, bis die richtige Consistenz des Rückstandes erreicht ist. Man stellt hierdurch nicht nur weiches Pech (s. u.), sondern auch „Asphalt“, und bei noch größerer Verdünnung „präparirten Theer“ oder „künstlichen Stockholmer Theer“ dar, welche namentlich in der Dachpappenfabrikation sehr weite Anwendung finden (s. u.).

Die Verwendung des Pechs (Asphalts) zu Straßenpflaster ist in vieler Beziehung empfehlenswerth. Als Kitt zur Verbindung der Pflastersteine gebraucht, wie dies z. B. in Manchester geschieht, macht es den Boden undurchdringlich für den Durchgang der Verunreinigungen von unten her und gestattet nicht den Durchgang schädlicher Effluvien. Auch direct als Surrogat des natürlichen Asphalts wird das Theerpech gebraucht, jedoch nur in Mischung mit natürlichem Asphalt, zum Asphaltiren von Trottoirs rc. und zur Isolirung von Grundmauern zur Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit. Man schmilzt das Gemenge wie gewöhnlich in Kesseln, versetzt es mit Sand, Ziegelmehl, Asche, Kreide u. dgl. bis zur nöthigen Consistenz (wozu man etwa das vierfache Gewicht des Pechs brauchen wird), verrührt gehörig und trägt das Ganze heiß auf. Für Trottoire mahlt man das Pech mit dem gleichen Gewichte sandiger oder steiniger Materialien, schmilzt es in einem Kessel und setzt beim Verlegen noch einmal die gleiche Menge Kies zu, so daß das fertige Pflaster etwa 30 Proc. Pech enthält. Es ist jedoch nicht anzurathen, hierzu nur Steinkohlentheerpech für sich allein, ohne Zusatz von natürlichem Bitumen, zu nehmen; letzteres ist viel inniger mit den erdigen Materialien verbunden, als man dies bei ersterem thun kann; aber ein Gemenge beider ist sehr gut, und billiger als mit natürlichem Asphalt allein dargestellt. In ganz ähnlicher Weise bereitet man auch geformte Steine aus Pech und gemahlenem Gestein. Gobin (E. P. 1865, vom 9. Mai 1878) schmilzt 15 Thle. bituminösen Schiefer mit 35 Thln. Steinkohlentheerpech in Kesseln zusammen, bis der anfangs entstehende Schaum verschwunden ist. Dann setzt man 10 Thle. Kokes und 130 Thle. Kalkstein, beide gepulvert, gut gemischt und einige Zeit durch Erhitzen über 100° entwässert, zu. Vor der Abkühlung setzt man noch 160 Thle. feinen, durch Erhitzung gut getrockneten Kies zu. Für Straßenpflaster vermehrt man den Kieszusatz bis auf etwa 190 Thle., formt die Masse in Blöcke von etwa 20 × 15 × 10 cm und setzt diese wie gewöhnliche Pflastersteine auf eine Schicht Kies oder Sand.

Nach einem Patente von Daguzan (D. R. P. 4999) mischt man vorher bis zur völligen Entwässerung erhitzten Theer (also wohl = brai liquide) mit vorher „geröstetem“ feingepulvertem Kalkstein oder Marmor (also Aetzkalk), 5 Proc. Eisenoxyd, kieselsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk rc.

Thenius[1]) beschreibt die Verwendung von weichem Pech zu Asphalt und Mastix durch Mischen mit 10 Proc. Harzöl, wodurch er dem natürlichen Asphalt näher kommen soll, oder durch Vermischen mit 50 bis 60 Proc. pulverisirtem Kalkspath. Die Masse kommt in Blöcken in den Handel und läßt sich, mit Zugabe von 25 Proc. feinem Kiesel- oder Basaltstaub, zu Mosaikplatten für Pflaster, Tische rc. gießen.

Der Theerasphalt kann bedeutend verbessert werden, wenn man ihm Schwefel zusetzt. A. Winkler[2]) setzt zu dem nach Abdestilliren von etwa 30 Proc. aus dem Theer zurückbleibenden, bei 50° vollständig weichen Asphalt (also gleich dem englischen Asphalt, dem französischen brai liquide) nach und nach 5 Proc.

---

[1]) Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers (Wien, Hartleben), S. 117 ff.
[2]) Chem. Centralbl. 1858, S. 337.

Schwefel und erhitzt jedesmal so lange, bis keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff mehr erfolgt. Vermuthlich bewirkt der Schwefel in der Hitze eine Zersetzung der wasserstoffreicheren Bestandtheile, wodurch der Rückstand schwerer schmelzbar wird. Man erhält dabei 75 Proc. vom Theer an gutem Asphalt, welcher in kochendem Wasser nicht erweicht, während man ohne Schwefel nur die Hälfte des Gewichtes des Theers an gleich gutem Asphalt erhält. Ein weiterer Vorschlag, den Theer schon vor der Destillation mit 20 Proc. Schwefel zu versetzen, wobei nur Wasser und Schwefelwasserstoff übergehen, und ein dem Theer gleiches Gewicht an gutem Asphalt erhalten werden soll, ist augenscheinlich unpraktisch, theils wegen der Kosten, theils wegen des Angriffs auf das Eisen der Blasen und die Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs überhaupt. Nach Winkler soll auch Terpentinöl, mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel versetzt, bei langsamer Destillation Schwefelwasserstoffgas und einen schwarzen asphaltartigen Rückstand geben. — Der bekannte Häusler'sche Holzcement wird ebenfalls durch Erhitzen von eingedicktem Steinkohlentheer mit Schwefel, vielleicht noch mit Zusatz von indifferenten, erdigen Bestandtheilen gewonnen.

Der Steinkohlentheerasphalt (theils der eigentliche brai liquide, theils sehr weiches Pech) wird auch zur Fabrikation von Asphaltröhren verwendet, worüber Behrens[1]) ausführlichere Mittheilungen gemacht hat. Man leitet ein 2 m breites, endloses, aus Hanf angefertigtes Papier durch eine in einen Ofen eingemauerte, halbcylinderförmige, horizontale Pfanne, welche mit heißem Pech angefüllt ist[2]). Eine sich darin bewegende Walze nimmt das sich mit Pech tränkende Papier auf und führt es zu einer kleineren Walze, welche den Kern des Rohres bildet, um welche es in etwa 100 Lagen über einander gewickelt wird. Sobald die nöthige Wandstärke erreicht ist, wird, unter gleichzeitiger Bestreuung mit feinem Sande, durch eine Walzenpresse ein bedeutender Druck auf das Rohr ausgeübt und dadurch dessen Dichte und Homogenität vermehrt. Nach kurzer Abkühlung in kaltem Wasser wird der (zu diesem Behufe vor dem Gebrauche mit Schmierseife bestrichene) Walzenkern durch einen Krahn entfernt und das Rohr nochmals in Wasser abgekühlt.

Verbunden werden die Asphaltröhren durch aufgesetzte eiserne Flansche oder durch Muffen, welche aus einem kurzen Stücke weiteren Asphaltrohres gebildet sind, und auf dem Rohre durch ein Gemisch von Pech und Schwefel befestigt werden; oder auch durch zehn- bis zwölfmalige Umwickelung mit in geschmolzenes Pech getauchte Leinwandstreifen. So werden auch die nöthigen Kniestücke und Krümmungen, oft erst bei der Verlegung der Röhren, ausgeführt.

Je nach der Natur des angewandten Pechs haben die Röhren verschiedene Eigenschaften, was man für ihre Verwendung berücksichtigen muß. Bei sehr weichem, ölhaltigem Peche widerstehen die Röhren sehr gut dem Durchdringen

---

1) Dingl. Journ. 208, 377.

2) Daß hier nicht eigentliches Pech gemeint sein kann, sondern nur „brai liquide" oder sehr weiches Pech, geht daraus hervor, daß bei der Temperatur, bei welcher auch nur gewöhnliches „weiches Pech" hinreichend flüssig ist, das Papier schon verändert werden würde.

von Wasser, sind also namentlich vorzüglich für Leitungen in sumpfigem Erdboden; die aus härterem Pech leisten größeren Widerstand gegen Formänderung durch höhere Temperatur. Selbstverständlich können Asphaltröhrchen nur zur Leitung von kalten Flüssigkeiten oder Gasen verwendet werden; aber unter dieser Beschränkung sind sie meist mit großem Vortheil zu verwenden, sowohl wegen ihrer relativen Wohlfeilheit, als in Folge ihrer speciellen Eigenschaften. Sie widerstehen einem Druck von 33 Atmosphären von innen nach außen (?); sie sind elastisch genug, um bei etwaigen Bodensenkungen an den Verbindungen nicht zu brechen, bieten Schutz gegen Frost durch ihre schlechte Wärmeleitung, werden durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen und können in jedem beliebigen Boden gelegt werden. Ihre Hauptanwendung ist die zu Wasser-, Säuren-, Gebläseleitungen, Wetterlutten, zur Aufnahme von unterirdischen Telegraphenleitungen, als Sprachröhren. Auch für Gasleitungen werden sie verwendet.

Eine andere Art von Röhren wird aus (vermuthlich härterem) Pech gemacht, indem man es mit Kies mischt und in Formen gießt. Die Wandungen dieser Art Röhren müssen jedoch sehr stark genommen werden, ihrer Zerbrechlichkeit halber. Eine Verbesserung ist es daher, sie mit einem dünnen Blechmantel zu umgeben. In dieser Form werden sie in Paris sehr viel gebraucht.

Bei sämmtlichen Asphaltröhren darf man nie aus den Augen lassen, daß sie durch den Einfluß der Wärme bedeutende Formänderungen erleiden.

Nach Behrens (a. a. O.) bereitet man auch Asphaltpapier als Surrogat des Wachspapiers. Man läßt gewöhnliches Packpapier von einer Rolle über einen erwärmten Tambour gleiten, auf welchem eine Abstreichvorrichtung angebracht ist. Vor diese fließt geschmolzenes Pech, welches daselbst eine Höhe von 4 cm einnimmt. Das mit einer dünnen Lage Pech überzogene Papier läuft dann noch über einige Walzen und wickelt sich auf eine letzte Rolle auf. Man macht auf ähnliche Weise auch das sogenannte Doublepapier, bei welchem eine Schicht Pech zwischen zwei Flächen Papier liegt; dieses wird zum Bekleben feuchter Wände vielfach benutzt.

Das eigentliche Pech enthält stets die Bestandtheile der schwerst flüchtigen Steinkohlentheeröle, also Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen &c., deren Eigenschaften im zweiten Capitel beschrieben sind; daneben noch eigene, schlecht definirte Stoffe, das Bitumen u. dgl., und vermuthlich auch freien Kohlenstoff. Behrens[1]) erhielt durch Digeriren von Pech, aus dem die Oele bis zum specifischen Gewicht 1,120 entfernt waren, mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, wieder mit kochendem Benzol und kochendem Alkohol 23,54 Proc. eines schwarzen Pulvers, welches 90,836 C, 3,058 H und 0,398 Asche enthielt; bei etwas verschiedener Behandlung zeigte der Rückstand 91,921 C, 3,157 H und 0,872 Asche, also ganz ähnlich der Anthracitkohle von Süd-Wales.

Nach Habets[2]) besteht gutes Hartpech aus 75,32 Proc. Kohlenstoff, 8,9 Proc. Wasserstoff, 16,06 Proc. Sauerstoff, 0,43 Proc. Asche und hat ein specifisches Gewicht von 1,275 bis 1,286.

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 369. [2]) Citirt von Gurlt, Steinkohlenbriquettes, S. 23.

Man erhält weiches Pech, wenn man die Destillation vor dem Abtreiben des Anthracens unterbricht, etwa wenn das specifische Gewicht des Destillats 1,090 beträgt; hartes Pech, wenn man bis zum specifischen Gewicht 1,120 der Oele geht; dazwischen mittelhartes Pech.

Weiches Pech (brai gras) erweicht bei 40°, schmilzt bei 60°,
Mittelhartes Pech erweicht bei 60°, schmilzt bei 100°,
Hartes Pech erweicht bei 100°, schmilzt bei 150 bis 200°.

Eine praktische Probe ist die, daß man das Pech zwischen den Zähnen knetet. Geht das leicht an, so ist es weich; geht es schon schwerer, so ist es mittelhart, und zerfällt es dabei zu knirschendem Pulver, so ist es hart. Das weichere Pech ist glänzender und schwärzer als das ganz harte, welches schon mehr ins Graue spielt und matter ist. Zuweilen ist letzteres auch schon etwas porös; wenn dies zu weit geht, so ist schon ein Uebergang zu Koke da, und das Pech kaum mehr zu Briquettes zu verwenden. Das specifische Gewicht von hartem Pech ist etwa 1,3.

Hartes Pech zertheilt sich leicht in Schollen, welche selbst in der Sonnenhitze nicht erweichen und stets lose verladen werden können, sowohl in Eisenbahnwagen als in Schiffen; mittelweiches Pech kann man noch in Eisenbahnwagen lose verladen, aber nicht in Schiffen, wo es zu einer Masse zusammenbacken würde; daher können die englischen Fabriken nur hartes Pech verschicken, und auch die französischen machen dies im Sommer vorzugsweise. Weiches Pech kann man überhaupt nur in Fässern verladen, und läßt es gewöhnlich gleich aus der Theerblase in diese laufen.

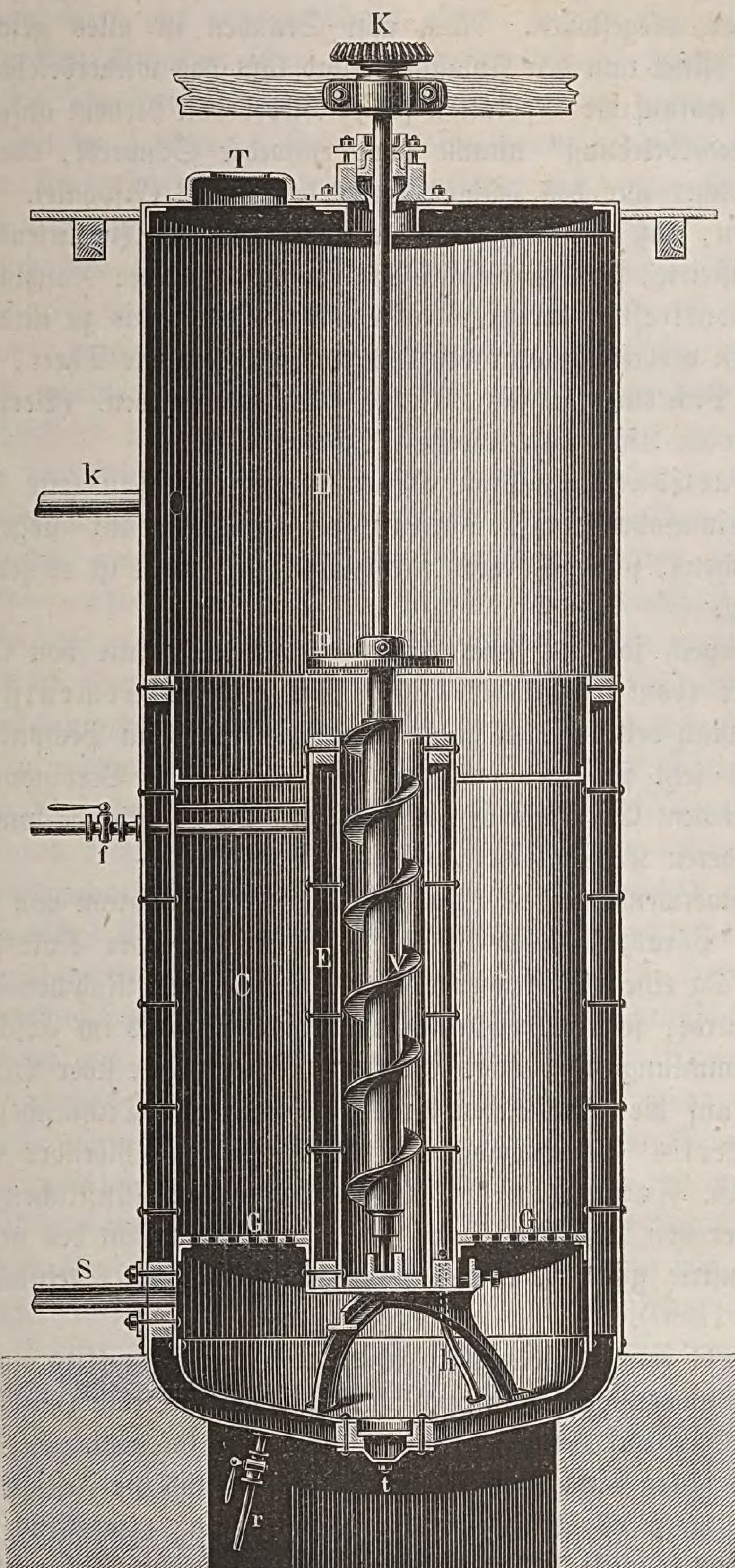
Die Briquettesfabrikanten, namentlich in Belgien, ziehen das weiche Pech weitaus dem harten vor, und daher sind die deutschen Fabrikanten gezwungen, wenigstens mittelweiches Pech zu machen.

Wenn man nicht schon in den Theerblasen selbst das noch flüssige, harte Pech durch Einpumpen von Oelen weicher machen kann, so ist die letztere Operation complicirter. Wo man also gezwungen ist, hartes Pech zu kaufen, aber dasselbe zur Briquettesfabrikation durchaus weicher haben muß, wendet man specielle Mittel an, um das harte Pech weich zu machen oder „wiederzubeleben". Ein dafür passender Apparat, welcher an den Kohlengruben von Blanzy fungirt, sei nach Payen's Précis de Chimie industrielle 1878, t. II, p. 949, beschrieben.

In Fig. 18 bedeutet *C* einen stehenden Kessel von 1,80 m Durchmesser und 2,80 m Höhe, mit einem Dampfmantel und ungefähr von 9 cbm Inhalt. In der Mitte rotirt eine endlose Schraube *V*, umgeben von einem ringförmigen Mantel *E*, der durch den durch *f* eintretenden und bei *h* in den äußeren Dampfmantel austretenden Dampf erhitzt wird; durch *r* läuft das Condensationswasser fort. Unten befindet sich der ringförmige Rost *GG* aus gelochtem Eisenblech zur Zurückhaltung grober Stücken, das Rohr *S* zum Abfließen des wiederbelebten Pechs, und ein Reinigungsverschluß *t*. Der Kessel *C* wird überragt von einer eisenblechenen Kammer gleichen Inhalts *D*, zur Aufnahme des bei der Operation entstehenden Schaumes. Hier befindet sich das Mannloch *T* und eine Stopf-

büchse, durch welche die Welle der Schraube *V* hindurchpassirt. Man arbeitet in folgender Weise. Eine gewisse Menge Theer, Schweröl 2c. wird durch das Rohr

Fig. 18.



k in den Apparat eingelassen; man erhitzt durch Dampf auf 150°, läßt die Schraube umgehen und setzt nach und nach das wiederzubelebende Pech durch das

Mannloch T zu. Der Zusatz von Theer und Pech wird fortgesetzt, bis der Kessel ungefähr 9 t Substanz enthält. Das Blech P verhindert, daß das durch T eingeworfene Pech auf die Schraube fällt; dieses schmilzt bald in dem heißen Theer; die Mischung passirt durch das Sieb G, wird durch die Schraube V gehoben und oben wieder ausgestoßen. Nach acht Stunden ist alles geschmolzen und homogen; man öffnet nun den Ablaßhahn und läßt das wiederbelebte Pech in die Kühlgefäße ab, worauf die Operation sofort wieder von Neuem anfangen kann.

Zur „Wiederbelebung“ nimmt man entweder Schweröl, oder Naphtalin, oder Theer, welcher nur des leichten Oeles beraubt ist (Asphalt). Man hat zu Blanzy gefunden, daß das Schweröl die agglomerirende (verkittende) Kraft des Pechs nicht modificirte, sondern dasselbe nur flüssiger machte; Naphtalin vermehrte die Agglomerationskraft, aber verursachte ein Erstarren bis zu niedriger Temperatur; am besten verhielt sich der der leichten Oele beraubte Theer, von welchem auf 100 Thle. Pech etwa 10 bis 20 Thle. gebraucht wurden. (Vermuthlich wäre am besten das vom Anthracen befreite „Schmieröl“.)

Als Reductionsmittel in chemischen Processen (zur Sodaschmelze, zur Schwefelbariumfabrikation u. s. f.) ist das Theerpech ganz ausgezeichnet, weil es fast ganz aschen-, schwefel- und stickstofffrei ist; meist ist es jedoch zu theuer für diesen Zweck.

Das Theerpech soll sich nach einem englischen Patente von E. J. Payne und W. Clarke (vom 5. October 1872) sehr gut zur Cementstahlfabrikation eignen. Man bettet die zu stählenden Artikel mit dem Pechpulver in eiserne Kästen ein und setzt sie einer mäßigen Hitze aus. Die Verbindung des Pechkohlenstoffes mit dem Eisen soll in viel kürzerer Zeit zu Stande kommen, als bei irgend einer anderen Kohlenstoffart.

Die Hauptverwendung des Theerpechs ist zur Fabrikation von Briquettes (Kohlenziegeln, Péras, Patent fuel) aus Kleinkohle oder Kokespulver (coke aggloméré). Da eine Beschreibung dieser Industrie den Rahmen dieses Werkes überschreiten würde, so sei hierfür in erster Linie auf das im Erscheinen begriffene, dieser Sammlung angehörige Werk von F. Fischer über Brennstoffe verwiesen; ferner auf die betreffenden Artikel in Payen's Technischer Chemie, in Stohmann-Kerl's Encyclopädie ꝛc. Auch giebt es hierüber Specialwerke, wie das von G. Fourquoy: Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe, deutsch bearbeitet von Th. Oppler. Eine kurze Uebersicht des neuesten Standes dieser Industrie giebt A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes (Braunschweig, 1880).

Nach Gurlt beträgt die heutige Fabrikation von Briquettes etwa $2^1/_2$ Millionen Tonnen, wovon auf Frankreich 1 Million, auf Belgien $^1/_2$ Million, auf England 300 000 t, auf Deutschland nur 100 000 t kommen.

Briquettes sollen nicht über 10 kg schwer sein und die Festigkeit natürlicher Kohlen besitzen, wozu es nöthig ist, daß der Pechzusatz mindestens 5 Proc., bei nicht sehr starkem Drucke 8 bis 9 Proc. beträgt. Ihr Aschengehalt soll für Eisenbahnen nur 6,5 bis 7,5 Proc. betragen; bei Seedampfern ist bis 10 Proc. Asche gestattet. Ihre Form ist gewöhnlich parallelepipedisch, so daß sie sich im Schiffsraume gut stauen. Ihr Verlust durch Transportzerkleinerung ist sehr

gering, nur 1 bis 2 Proc. gegen 30 bis 50 Proc. bei Steinkohlen. Sie sollen im Feuer nicht zerfallen. Gute Briquettes haben einen um 10 Proc. höheren Heizwerth als gute Steinkohlen; sie machen viel weniger Schmutz, und wenn mit Hartpech fabricirt, viel weniger Rauch als die meisten Steinkohlen.

Die folgenden Angaben über Briquettesfabrikation, speciell mit Rücksicht auf die westphälische Steinkohle, sind enthalten in der preisgekrönten Schrift von Berg (Zeitschr. f. Berg-, Hütten u. Salinenwesen 1880, S. 148). Es sei daher zur Orientirung über den Gegenstand aus jener Schrift folgender Auszug (nach Chemische Industrie 1880, S. 365) gegeben.

Diese Industrie ist hauptsächlich in Belgien und Frankreich entwickelt; im ersteren Lande arbeiten 8 bis 10 Fabriken, im letzteren 30. Auch England hat einige bedeutende derartige Anlagen zu Swansea und Cardiff, in der Nähe von London und Newcastle[1]). In Deutschland sind nur zu erwähnen eine Briquettesfabrik in Kohlscheidt und eine solche bei Krupp in Essen. Für die allgemeine Brauchbarkeit der Briquettes ist wesentlich, daß ihr Aschengehalt den der verwandten Kohlen nicht übersteige, und daß sie genügende Transportfestigkeit besitzen. Unter den verschiedenen Methoden zur Briquettirung hat sich das Verfahren von Baroulier, bei welchem dem Kohlenklein backfähige Fettkohle zugesetzt, das Gemisch gepreßt und dann in besonderen Gefäßen erhitzt wurde, nicht bewährt. Es ist theuer und liefert kein transportfähiges Product. Als künstliche Bindemittel wurden vorgeschlagen Fette, vegetabilische und animalische Oele, seifige Materien, gelatinöse Stoffe, wie Leim, schleimige Decocte von ganzen Pflanzen oder Wurzeln, harzige Körper, neuerdings auch Magnesiacement, Carragheenmoos und Holzcellulose. Allgemeine Verwendung finden zur Zeit noch die Destillationsproducte der Steinkohlen, wie Theer[2]), weiches und hartes Pech. Das erstere (weiche) Pech, besonders in Frankreich gebraucht, wird im flüssigen Zustande in geeigneten Schmelzkesseln den Kohlen beigemengt; das letztere (harte), in Belgien gebräuchliche[3]), wird pulverförmig mit Kohlen gemischt und die erhaltene Masse dann mit auf 300° überhitztem Dampf bis zur Erweichung gebracht. Auch durch directes Feuer wird das Gemenge erhitzt, und zwar entweder wie in dem Chauselle'schen Apparat in einem mit horizontalem Rührwerk versehenen Herde, oder nach Biétrix in einem rotirenden Tellerherd mit verticalem Rührwerk. Es sollen nach diesem Verfahren $4^1/_2$ Proc. Bindemittel genügen. Da die zur Briquettesbereitung verwendete Kohle möglichst rein sein muß, so bedarf sie in der Regel einer nassen Aufbereitung, und zur Verminderung der Feuchtigkeit, die beim Pressen schädlich sein würde, einer Zumischung von trockenem Kohlenstaub. Die bisher verwendeten Preßmaschinen zerfallen in solche mit offenen und in solche mit geschlossenen Formen, und bei den ersteren sind wieder zu

---

1) Letzteres ist ein Irrthum; die früher bei Newcastle betriebene Fabrik von patent fuel ist schon seit vielen Jahren eingegangen. G. L.

2) Theer in rohem Zustande dürfte kaum mehr gebraucht werden und wird auch im Folgenden gar nicht mehr erwähnt. G. L.

3) Nach anderweitig erhaltener Auskunft wird umgekehrt in Frankreich viel hartes, in Belgien aber meist weiches Pech gebraucht. Mit weichem Pech fabricirte Briquettes brennen mit Rauch, die mit hartem Pech gemachten ohne Rauch. G. L.

unterscheiden Maschinen mit directer und mit indirecter Pressung. Von den direct pressenden ist die Maschine von Mazeline verbreiteter. Es drückt bei ihr der aufgehende Kolben des Dampfcylinders vermittelst eines einarmigen Hebels den Preßstempel von unten in die Formen, die sich in einem durch Sperrkegel in Umdrehung versetzten Tisch befinden; die fertigen Ziegel werden durch die über eine schiefe Ebene laufenden Preßstempel ausgedrückt. Der Sperrkegelmechanismus ist häufig Brüchen unterworfen. Von den indirect pressenden Maschinen wäre zunächst die von Middleton und Detowbay zu erwähnen; sie preßt von oben vermittelst eines Kniehebels, dessen Druck durch ein aufgelegtes Gewicht begrenzt wird; durch einen zweiten Kniehebel wird das Briquette ausgepreßt. Auch hier wird die Plattform durch Sperrkegel in Drehung versetzt. Bei der ähnlich construirten Maschine von Hanrez preßt der mit zwei ungleichen Armen versehene Hebel zugleich von oben und unten. Der Druck wird von einem hydraulischen Kolben begrenzt; zum Ausdrücken dient eine schiefe Ebene, zur Drehung des Formtisches ein Sperrkegel. Bei der Maschine von Durand und Marais wird der Stempel durch eine unrunde Scheibe in die liegende Preßform eingedrückt; durch eine zweite ähnliche Scheibe wird nach erfolgtem Druck die Verschlußplatte der Form abgehoben und das Briquette ausgestoßen. Die Maschine eignet sich namentlich für kleinere Production. Bei der hierher gehörenden Maschine von Biétrix erfolgt die Pressung durch einen sehr ungleicharmigen Winkelhebel, dessen Drehaxe gegen einen hydraulischen Kolben gestützt, bei der Ueberschreitung des Maximaldruckes ausweichen kann; durch einen zweiten Hebel wird das Briquette ausgedrückt. Der die Formen tragende Tisch wird durch ein Excenter in Drehung versetzt, und zwar ist die Einrichtung der Art, daß Brüche durch etwa unrichtige Stellung des Tisches ziemlich vermieden werden.

Bei den Maschinen mit offenen Formen wird die Pressung durch die Reibung der eingefüllten Masse an den Wänden der sich nach vorn verjüngenden Form erzielt. Sie beanspruchen deswegen zwar einen größeren Kraftaufwand als die zuvor beschriebenen, sind aber leistungsfähiger als diese; sie finden zur Zeit ausschließlich Anwendung zur Verarbeitung der Kohle mit weichem Pech[1]). Bei der verbreitetsten Maschine der Art, der Evrard'schen, sind die röhrenförmigen Preßformen radial in einem Kreise angeordnet, so daß der auf der verticalen Betriebswelle sitzende Excenter die Preßkolben abwechselnd in die Formen eindrücken und herausziehen kann. Beim Rückgange des Stempels wird jedesmal von Neuem in die Form Preßmasse eingeführt, die sich beim Vorgehen gegen die schon vorhandene Masse anpreßt und diese zugleich aus dem offenen Ende der Form ausdrückt. Bei der Maschine von Bouriez wird der Kolben durch eine Kurbelstange in die Formen eingepreßt, und zwar schneller, als bei der vorgenannten Maschine, wodurch erzielt wird, daß der austretende Strang sich leicht

---

[1]) Letzteres versteht man sehr leicht, wenn man die ganz analogen Verhältnisse bei den mit trockenem und mit nassem Thone arbeitenden Ziegelpressen in Betracht zieht. Bei diesen erfordern aber die nur durch Reibung pressenden, einen continuirlichen Strang liefernden Maschinen weniger Kraft, bei geringerer Leistung, als die Trockenpressen; sollte es wirklich bei Briquettes gerade umgekehrt sein? G. L.

in Scheiben theilen läßt. Mit dieser Maschine ist auch das Gemisch mit hartem Pech zu verarbeiten. Unter den Maschinen mit hydraulischer Pressung werden die von Revollier und Mazeline besprochen. Berg hält unter den in Westphalen bestehenden Verhältnissen die Fabrikation von Pechbriquettes für unrentabel, und empfiehlt eher Carragheenmoos, dessen Kosten pro Centner Kohlenziegel sich auf 3 Pfennige belaufen; bei einer Production von 60 t erreichen die Herstellungskosten 6 Pfennige.

Für genauere Angaben über alle diese Verhältnisse sei namentlich auf die oben angeführte Schrift von Gurlt verwiesen.

Firnisse aus Pech.

Eine sehr rationelle Verwendung des Steinkohlentheers ist diejenige zu Firnissen (Lacken), namentlich für Eisen, dann auch für Holz ꝛc., natürlich stets von schwarzer Farbe. Sie werden sämmtlich in sehr einfacher Weise durch Schmelzen von Pech mit verschiedenen Destillationsproducten des Theers dargestellt, verlangen also keine Zufuhr eines fremden Materials und bewegen sich ganz im Kreise der selbst gewonnenen Producte. Für ihre Fabrikation braucht man nichts als einen offenen eisernen Kessel, welcher in einem bedeckten Locale aufgestellt ist, aber von außen her geheizt wird. Besser freilich nimmt man einen geschlossenen Kessel mit mechanischer Rührvorrichtung. Der Kessel kann aus Gußeisen oder Schmiedeeisen sein; vorzuziehen ist das letztere, weil kein (hier sehr feuergefährliches) Springen vorkommen kann; man giebt ihm dann entweder die Form eines stehenden Cylinders mit schwach auswärts gewölbtem Boden, oder auch die eines liegenden Cylinders. Für Arbeiten in sehr großem Maßstabe könnte man recht gut den S. 139 Fig. 18 dargestellten Mischapparat gebrauchen.

In dem Kessel wird nun zunächst die ganze zu verarbeitende Portion Pech eingeschmolzen, indem man zugleich ein wenig von dem zu verwendenden Oele zusetzt, was die Schmelzung des Pechs sehr beschleunigt und sein baldiges Wiedererstarren hindert. Die Hitze wird aber trotzdem ziemlich hoch steigen, ehe alles Pech flüssig geworden ist, und es ist darum durchaus räthlich, erst wieder etwas abkühlen zu lassen, damit das zuzusetzende Oel nicht ins Kochen geräth, was natürlich am ehesten bei den leichteren Oelen oder Naphta vorkommen kann; doch darf man nicht so lange warten, daß die Mischung nicht noch vollkommen flüssig bliebe. Man setzt also nach einiger Abkühlung den Rest des zu verwendenden Oeles zu, aber ganz allmälig, indem jede einzelne Portion vollkommen in die Masse eingerührt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine kleine Probe, welche man abkühlen läßt, um zu sehen, ob der Firniß schon die nöthige Consistenz erreicht habe.

Die ordinärste Sorte Firniß stellt man in der oben beschriebenen Weise aus Pech und schwerem Oele dar. In diesem Falle kann man jedoch noch einfacher verfahren; man destillirt nämlich den Theer (da wo es darauf ankommt, in einer besonderen, kleineren Blase), bis das Leichtöl anfängt, in das Schweröl überzugehen, oder bis das Mittelöl ganz fort ist (also etwa bis 240°), hält mit

dem Feuern ein, läßt etwas abkühlen und verdünnt nun den Rückstand (den wir oben als „Asphalt“ kennen gelernt haben) in der Blase selbst mit der nöthigen Menge (ungefähr $^3/_4$ vom Gewichte des Pechs) Schweröl, worauf man noch ganz flüssig abläßt. Man kann sogar so verfahren, daß man in der Blase selbst bis zu hartem Pech abdestillirt, um das Anthracen zu gewinnen, und dann die vom Anthracen befreiten Schweröle, sowie anderes gerade zur Verfügung stehende Schweröl, am besten immer solches, aus dem das Naphtalin auskrystallisirt ist, bis zum nöthigen Verdünnungsgrade zusetzt. Gutes Mischen ist auch hier absolut nöthig. Der so erhaltene Firniß, welcher in Deutschland gewöhnlich „präparirter Theer“ genannt wird, kommt den Fabrikanten viel billiger zu stehen, als roher Theer, da ja die werthvollsten Bestandtheile des letzteren (Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, neuerdings auch Naphtalin) sämmtlich entfernt sind; dabei ist aber dieser „präparirte“ Theer für Anstriche oder zur Dachpappenfabrikation, in der Seilerei ꝛc. viel werthvoller als roher Theer. Er dringt weit schneller und tiefer in Holz, Stein u. dgl. ein, als roher oder selbst gekochter (von Wasser befreiter) Steinkohlentheer, und trocknet auch bei weitem schneller; letzteres giebt ihm selbst einen Vorzug vor dem Holztheer (Stockholmer Theer), und wird eine Art desselben zuweilen als „künstlicher Stockholmer Theer“ verkauft. Vor allem ist dieses Product auch den Sodafabriken und anderen chemischen Fabriken zum Anstreichen oder Tränken des gegen Säuren, Chlor ꝛc. zu schützenden Holz-, Eisen- und Steinwerkes zu empfehlen. Auf Eisenwaaren, wo roher Steinkohlentheer wegen des das Rosten befördernden Ammoniakgehaltes gar nicht und nur gekochter Theer anzuwenden ist, ist er auch dem letzteren weitaus vorzuziehen, da er nicht nur viel schneller, sondern auch immer ohne Risse eintrocknet und einen schönen, glänzenden Ueberzug bildet. Die Trockenzeit wechselt je nach der Witterung von 12 bis 24 Stunden. Da der Ueberzug, welchen diese Art Firniß bildet, eine ziemliche Dicke hat, so ist er nur für grobe Eisenwaaren verwendbar, aber für diese ganz ausgezeichnet.

Eine feinere Sorte erhält man, wenn man Pech mit Leichtöl in der oben angegebenen Art zusammenschmilzt; man nimmt hierzu jedoch nicht das direct aus den Theerblasen abdestillirte Oel, sondern die letzten Portionen des aus der Leichtölblase abdestillirten oder das vom Phenolnatrium abgezogene Oel (vgl. Cap. 8), welche mithin ihre werthvolleren Theile schon abgegeben haben. Man kann auf 100 Thle. mittelhartes Pech etwa 60 Thle. Leichtöl rechnen. Dieser Firniß giebt eine glänzendere und glattere Oberfläche als der vorige und bildet einen viel dünneren Ueberzug; seine Trockenzeit ist vier bis sechs Stunden, und er ist schon für feinere Eisenwaaren verwendbar.

Endlich kann man auch noch schneller trocknende und dünner liegende Firnisse in allen Graden erhalten, wenn man einen Theil des Leichtöls durch Naphta ersetzt; man kann dazu die geringste Sorte der Naphta anwenden, oder auch eine solche direct zu diesem Zwecke darstellen, indem man bei der Dampfrectification (Cap. 10) über den sonst innegehaltenen Endpunkt hinausgeht. Regel ist dabei, zuerst alles zu verwendende Leichtöl in das Pech hineinzuarbeiten und dann erst die Naphta zuzusetzen, indem man das Gemisch noch so warm bleiben läßt, als es mit der Flüchtigkeit der Naphta verträglich ist. Außerdem ist sehr gründliches,

längere Zeit anhaltendes Rühren nothwendig, da die Naphta sich nicht so leicht dem Firniß einverleiben läßt, wie die schwereren Oele; es kann sonst vorkommen, daß sich der Firniß in einen schwarzen Bodensatz und darauf schwimmende Naphta trennt. Man kann es mit Hülfe selbst ganz ordinärer Naphta leicht dahin bringen, einen in einer Stunde, ja in einer Viertelstunde, trocknenden Eisenlack herzustellen, welcher für alle Eisenwaaren verwendbar ist, wo seine schwarze Farbe nichts schadet. Statt Steinkohlennaphta kann man auch Petroleumäther u. dgl. anwenden.

Alle drei Sorten haften ungemein fest am Eisen und erlangen nach dem Trocknen einen ziemlichen Grad von Härte, neben starkem Glanz und großer Glätte; letzteres gilt namentlich von den besseren Sorten.

Ein Patent von Marchisis u. Stevens (E. P. 23. Septbr. 1870) will solchen Firniß durch Erwärmen mit Chlorkalk- oder Kochsalzlösung und darauf folgendes Waschen mit Eisenvitriol verbessern. Der Erfolg davon ist mir nicht bekannt.

Chaumont[1]) macht einen Firniß für Holz oder Metall durch Auflösen von Theerasphalt (300 Thln.) in (100 Thln.) Schwefelkohlenstoff. Statt des Asphalts kann man auch natürliches Bitumen oder Harz anwenden. Man bringt den Asphalt in einen Bottich, schüttet den Schwefelkohlenstoff darauf und schließt das Gefäß luftdicht ab, um die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs zu hindern. In 12 bis 24 Stunden ist der Asphalt 2c. aufgelöst und der Firniß fertig, dessen Geruch ihn freilich kaum empfehlen wird.

Nach Watson Smith[2]) bekommt man einen guten Firniß für wasserdichte Decken (tarpaulins) durch Schmelzen von Holztheerpech mit etwa dem gleichen Gewichte Steinkohlentheer-Schweröl. Ferner einen sehr guten Eisenlack durch Schmelzen von 6 Pfd. dunkelfarbigem Colophonium mit $^1/_6$ Gall. (sage etwa $^1/_2$ Pfd.) Leinölfirniß und 1 Gall. (etwa 10 Pfd.) Schweröl, für feinere Arbeiten mit Zusatz von ein wenig Gummi, um ihm Glanz zu geben, und von beliebigen Farbstoffen.

Die Destillation des Pechs.

Schon lange ehe die technische Bedeutung des Anthracens erkannt worden war, sind viele Versuche gemacht worden, um die Destillation des Theers nicht mit dem Pech zu beendigen, sondern auch aus diesem noch weitere Producte zu gewinnen. Hierzu veranlaßte der Umstand, daß die Verwendungen des Pechs mit Ausnahme derjenigen für die Briquettesfabrikation nur sehr wenig von der großen producirten Menge desselben consumiren, und daß eine so einseitige Abzugsquelle, wie die Briquettes-Industrie, leicht zu Stockungen des Absatzes führt. Es lag also nahe, die Destillation so weit zu treiben, bis alles irgend Flüchtige abgeschieden ist und schließlich nur noch Kokes zurückbleibt, für welchen ja immer Absatz gefunden werden kann. Der Antrieb hierzu wurde noch viel größer, als mit der Entdeckung des künstlichen Alizarins das Anthracen

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1865, 686. [2]) Priv. Mittheil.

weitaus der werthvollste Bestandtheil des Steinkohlentheers wurde. Man wußte, daß im Peche noch viel Anthracen stecke, und durfte hoffen, es noch mit Vortheil daraus zu gewinnen.

Das Nächstliegende, nämlich die Destillation in der Theerblase gleich bis zu Kokes zu führen, ist durchaus unthunlich. Gußeisen, dessen Nachtheile für Theerblasen ohnehin S. 86 angeführt worden sind, kann im Allgemeinen nicht für Theerdestillation angewendet werden, und Schmiedeeisen würde sehr bald durchbrennen; auch wäre das Aushauen des Kokes aus den Theerblasen eine gar zu kostspielige Arbeit, abgesehen von der enormen Abnutzung des Eisens der Blasen. Ein Vorschlag von Puls[1]), dem Theer erdige Substanzen beizumengen, damit der glühend in der Retorte zurückbleibende Rückstand nicht an diese anbacke, sondern sich leichter herausziehen lasse (wobei, um alles Andere zu übergehen, der Koke verloren gehen würde), verdient keine ernstliche Besprechung.

Man muß daher jedenfalls so verfahren, daß man den Theer in Blasen von gewöhnlicher Form bis zu Pech destillirt, und dieses dann in besonderen Gefäßen weiter destillirt, sei es, daß es in erstarrtem Zustande chargirt, oder daß es gleich flüssig aus der Theerblase in den Pechofen eingelassen wird. Die Destillation des Pechs findet statt in gemauerten Muffeln, oder in Gasretorten aus Chamottemasse, oder in Eisengefäßen von verschiedener Form.

Die gemauerten Verkokungsöfen, welche früher öfters angewendet wurden, sollen hier nur kurz beschrieben und nicht erst abgebildet werden[2]), da sie sich in der Praxis nicht bewährt haben. Es sind Muffeln von etwa 4,5 m Länge, 1,8 m Breite und 1,8 m Höhe bis zum Gewölbescheitel, mit Feuerung nur unter der Sohle, vermittelst zickzackförmig hin- und herlaufender Canäle. Die Sohle ist nach unten gewölbt, damit das geschmolzene Pech nicht so leicht ausläuft. An jeder Stirnseite, etwa in der Mitte der Höhe, befindet sich die Arbeitsöffnung, welche beim Betriebe fest verschlossen wird. Die Dämpfe werden durch ein in das Ofengewölbe eingesetztes Gußeisenrohr von 27 m Länge abgeführt und durch bloße Luftkühlung verdichtet. Meist sind zwei Ofen an einander gebaut. Jeder Ofen wird mit 2 t Pech beschickt, die Seitenthüren dann mit Eisenplatten verschlossen, und wie Gasretortendeckel verkittet und verschraubt. Schon vorher war das Feuer angezündet worden; daher erscheinen bald flüchtige Producte, welche sich in dem Kühlrohr verdichten und in einem Behälter ansammeln. Das zuerst kommende Oel ist ähnlich den letzten Destillaten aus der Theerblase; die darauf folgenden Portionen aber sind mehr schleimig, sehr dunkel und brenzlich. Nach etwa 12 Stunden, wenn die Destillation fast zu Ende ist, erscheinen große Mengen von schweren, gelben Dämpfen, welche sich theilweise zu einer sehr dicken, klebrigen Masse condensiren; zuweilen geben sie eine rothgelbe, pulverige Substanz, welche, der Luft ausgesetzt, bald weich und klebrig wird und namentlich viel Chrysen und Pyren (jedenfalls noch andere Kohlenwasserstoffe) enthält. Wenn

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 1910, vom 23. August 1858.

[2]) Ausführliche Beschreibungen mit Abbildungen finden sich in Ronalds' u. Richardson's Chemical Technology, I, 541, und in meiner „Destillation des Steinkohlentheers", Braunschweig 1867, S. 61 ff.

nichts mehr destillirt, öffnet man mit Vorsicht die beiden Endthüren, worauf die im Innern der Muffel noch befindlichen Dämpfe Feuer fangen und die am Gewölbe und den Seiten des Ofens angesetzte Kohle verbrennt. Der durch die Thüren jetzt hervordringende dicke Rauch wird durch einen Gasfang abgesaugt und in den Schornstein geführt. Der kalte Luftstrom bewirkt, daß die auf der Ofensohle befindliche Kohlenschicht in Stücke zersplittert, was von dem Arbeiter noch durch Eisenhaken unterstützt wird; der Kokes wird noch glühend aus dem Ofen gezogen und erlischt wegen seiner großen Dichtheit bald, ohne daß durch Verbrennung große Verluste entständen; übrigens löscht man ihn besser gleich mit Wasser ab. Er ist voll von kleinen blasigen Höhlungen, die in Folge des Entweichens der Gase aus der teigigen Masse entstehen. Die durch das Verbrennen des angesetzten Russes entstehende Hitze erhält den Ofen glühend und bewirkt, daß man für die nächste Operation nur sehr wenig Brennmaterial braucht. Aus 100 Thln. Pech erhält man 25 Thle. Oel, welches dem Kreosotöl zugemischt, oder besonders als Schmieröl (geringer Qualität) verkauft wurde, neben 50 Thln. Kokes; 25 Thle. gehen verloren. — Diese Angaben dürften etwas zu günstig lauten; es geht in den gemauerten Oefen durch Undichtheit stets viel Pech verloren, und man erhält auch sonst mehr Gas und weniger Oel, als in Eisenretorten.

Von neueren Angaben über diesen Gegenstand, welche seit der Erfindung des Alizarins datiren, will ich zunächst einen Bericht anführen, welchen Behrens[1]) über von ihm in großem Maßstabe ausgeführte Versuche macht. Er benutzte eine gußeiserne Retorte in Form eines liegenden Kastens, 4 m lang, 1,10 m weit und 1,10 m hoch, bestehend aus einer Anzahl (16) von durch Flanschen und Schrauben zusammengefügten Platten, mit Verbindung durch Rostkitt. Die vordere und hintere Oeffnung waren durch eiserne, oben mit einer auf Schienen laufenden Welle versehene, und mit Kalkbrei verkittete Thüren verschlossen. Oben auf der Retorte war ein Mannloch zum Füllen mit festem und ein Hahn zum Einlassen von flüssigem Pech vorhanden, ferner ein Sicherheitsventil und ein Helmrohr. Letzteres führte durch ein 0,15 m weites Rohr zu einem verschlossenen Eisenkasten, unten mit S-förmigem Ausflußrohr und oben mit einem Rohre versehen, welches die noch nicht verdichteten Wasserdämpfe und andere flüchtigere Producte in eine Kühlschlange führte. Die Retorte ruhte auf einem flachen oben geebneten Gewölbe, unter welchem die Flamme des vorn angebrachten Feuerraumes strich; hinten theilte sich diese in zwei Theile, kam in einem unteren Canale auf beiden Seiten des Ofens zum Vorderende der Retorte zurück und entwich durch ähnliche obere Seitencanäle nach hinten und in den Schornstein.

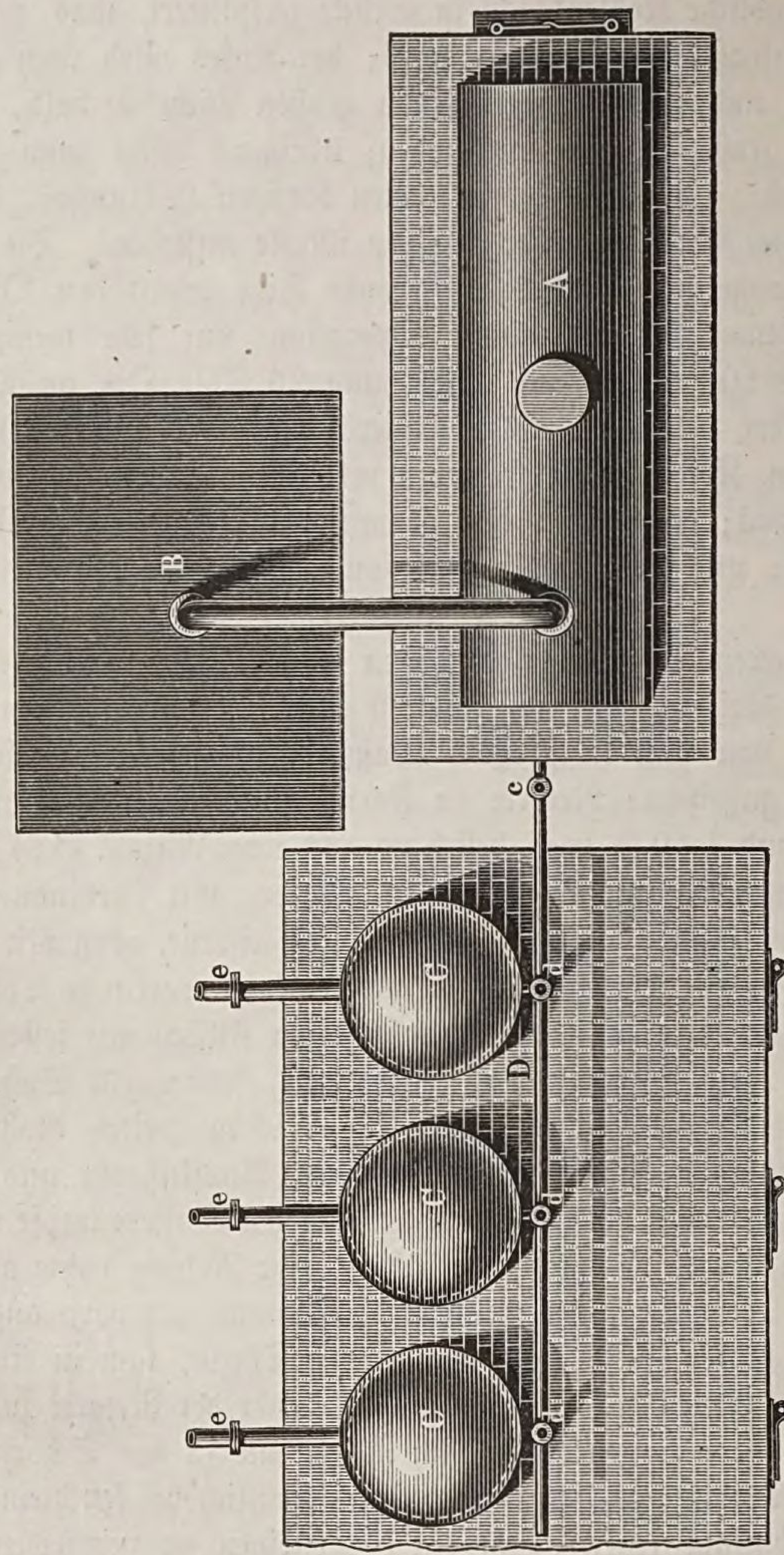
Anfangs kommt noch etwas Wasser, namentlich bei feuchtem Pech, und man muß dann behutsam feuern, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Sobald aber das Pech ins Kochen geräth, verdichten sich Oele, und die Destillation geht selbst bei mäßigem Feuer so geschwind, daß man in 3 bis 4 Stunden eine Beschickung von 3 t Pech abtreiben kann, welche 700 bis 800 kg Oel ergiebt. Die Oele werden gleich in zwei Theile getheilt, nämlich die zuerst kommenden als anthracen-

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 371.

haltig, und die später kommenden, sehr fetten, als Schmieröl resp. Schmiere. Ganz von Anfang an kommen Wasserdampf, Gase (namentlich Ammoniak[1]) und Wasserstoff), Benzol und flüchtige, naphtalinhaltige Oele von 0,97 specif. Gew. Sobald zwei Drittel des Oeles überdestillirt sind, tritt die Kokesbildung ein; die Masse schwillt auf und bei starker Füllung der Retorte muß jetzt das Feuer vor-

Fig. 19.



sichtig geschürt werden. Wenn die Oelproduction sich ihrem Ende nähert, nehmen auch die leicht siedenden Kohlenwasserstoffe ab, während die Bildung von Wasserdampf und Gasen noch steigt. Endlich bekommt man ein sublimirtes, rothgelbes,

---

[1]) Auch Watson Smith hat die Entwickelung von Ammoniak beim Verkoken des Pechs bemerkt.

harziges Product, welches nach und nach wieder verschwindet, und zuletzt hört die Gasentwickelung ganz auf.

Die Retorte wird jetzt behutsam geöffnet und das daraus entweichende Gas angezündet; sonst findet bei Zutritt von Luft eine Explosion statt. Es werden gewonnen:

Fig. 20.

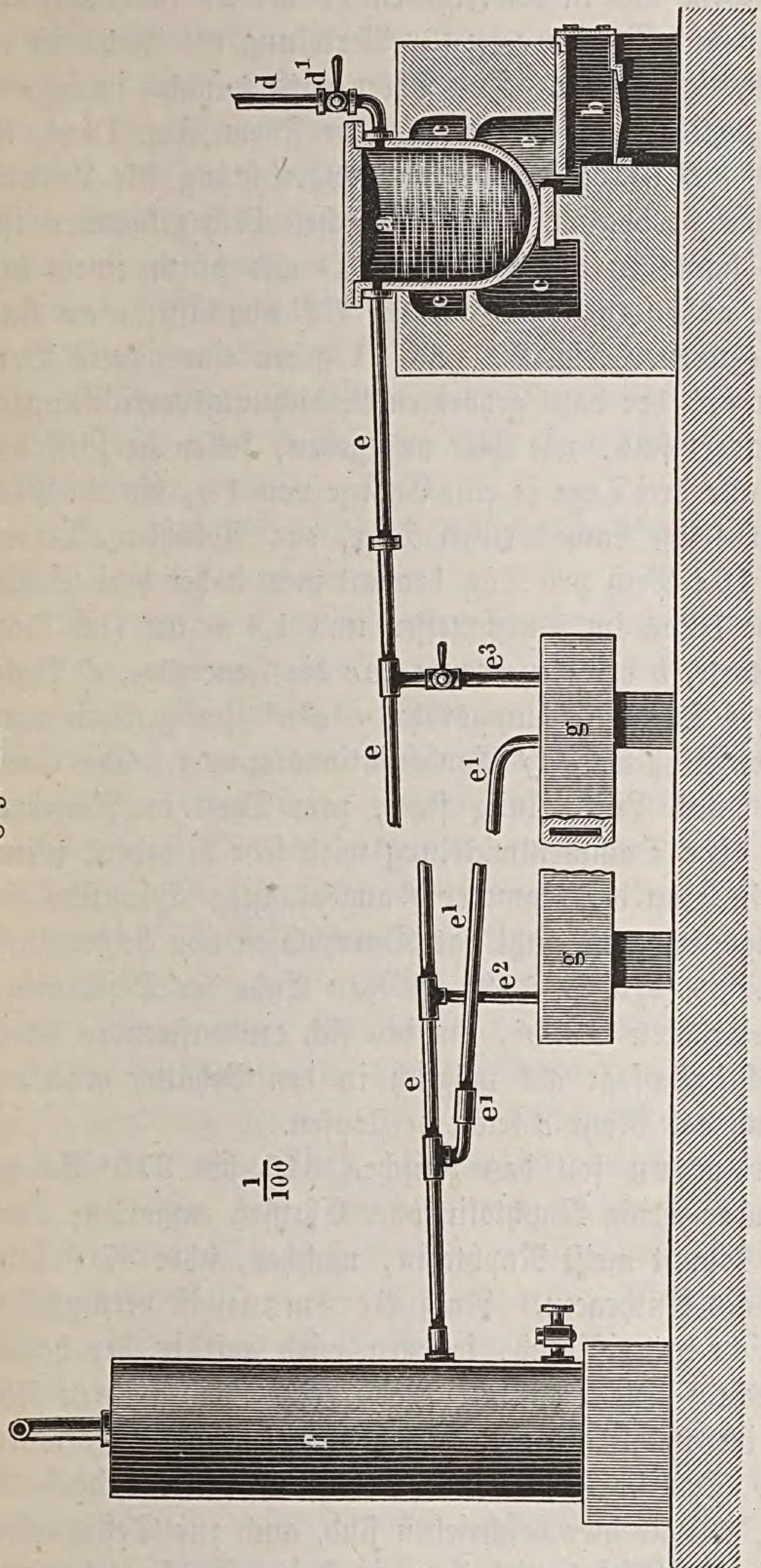
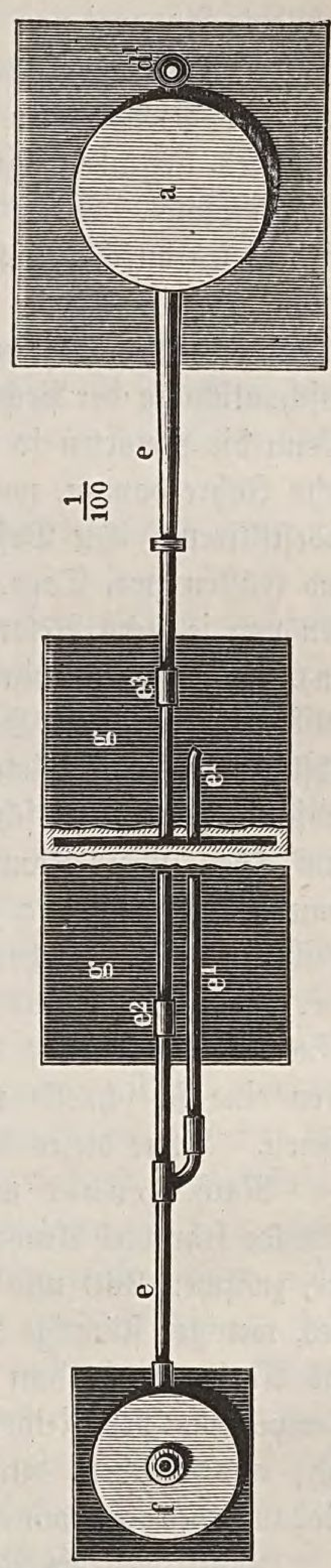


Fig 21.



Anthracenhaltige Oele	27 bis 30 Proc.
Chrysen- und pyrenhaltige Oele	(27 bis 30 Proc.)
Sublimirtes rothgelbes Harz	(27 bis 30 Proc.)
Kokes	48 „ 52 „
Gase, Wasserdampf und 0,2 Proc. leichtes Oel	25 „ 28 „

Das rohe Anthracenöl lieferte beim Behandeln mit Alkalien 3 Proc. eines darin löslichen und durch Schwefelsäure abscheidbaren Oeles, welches bei der Destillation 8 Proc. Wasser, dann allmälig immer dickflüssigere Oele und über 360^0 eine durchsichtige, weinfarbene, feste Masse ergiebt; zurück bleibt ein wenig Kohle.

Der im Folgenden beschriebene und in den Figuren 19 bis 21 (a. v. S.) abgebildete Apparat von Fenner und Versmann für Verkokung des Pechs ist in England in großem Betriebe thätig gewesen. Der Theer wird zunächst in irgend einer der gewöhnlichen Blasen destillirt; die hier angegebene Form, Fig. 19 *A*, ist die eines liegenden Cylinders. *B* ist die Condensationsvorrichtung für Leichtöl und Kreosotöl. Wenn man, wie gewöhnlich, bis zum weichen Pech gekommen ist, wird dieses durch den Hahn *c* sofort in das Hauptrohr *D* und durch einen der Hähne *dd* in irgend eine der gußeisernen Pechretorten *CC* abgelassen; *ee* sind die Dampfabzugsröhren der letzteren. Fig. 20 und 21 geben eine nähere Veranschaulichung der Pechretorten und der dazu gehörigen Verdichtungsvorrichtungen. Wenn die Retorten so eingemauert sind, wie hier angegeben, sollen sie fünf bis sechs Jahre dauern, wobei sie alle drei Tage je eine Charge von 1$^1/_2$ bis 2 t Pech abdestilliren. Die Destillation selbst dauert einen Tag, das Abkühlen, Leeren und Füllen zwei Tage. Für 10 t Pech pro Tag braucht man daher drei Batterien von je sechs Retorten, jede 1,2 m im Durchmesser und 1,4 m tief (im Lichten). *a* ist die gußeiserne Retorte, *b* der Feuerraum, *cc* die Feuerzüge, *d* Pecheinflußrohr mit dem Hahn d^1; *e* Dampfableitungsrohr, $e^1 e^2 e^3$ Zweigröhren zum Abflusse des Condensirten in den Behälter *g*; *f* Condensationskammer. Die Condensation findet ausschließlich durch Luftkühlung statt, zum Theil im Rohre *e*, zum Theil in der Kammer *f*. Die Dampfentwickelung wird sehr befördert, wenn man in der Retorte *a* durch einen an der Kammer *f* angebrachten Exhaustor ein theilweises Vacuum hervorbringt; dagegen nutzt das Durchblasen von heißer Luft oder Dampf durch das Pech nichts (vgl. S. 119). Gegen Ende der Destillation öffnet man successive die Zweigröhren $e^1 e^2 e^3$, um den sich condensirenden Körpern eine so schnelle und leichte Passage als möglich in den Behälter *g* zu eröffnen. Ohne dieses könnte sich das Rohr *e* leicht verstopfen.

Nach Fenner und Versmann soll das zwischen 315 bis 370^0 Uebergehende sehr viel Anthracen, aber wenig Naphtalin oder Chrysen enthalten; vorher, zwischen 260 und 315^0, kommt meist Naphtalin, nachher, über 370^0 hinaus, weniger flüchtige Körper als Anthracen. Nach Versmann ist vermuthlich das Anthracen in dem Pech nicht präexistirend, sondern wird erst in der hohen Temperatur der Retorte gebildet. Die Destillate geben beim Stehen einen Absatz, aus welchem durch die im nächsten Capitel zu beschreibenden Operationen Rohanthracen gewonnen wird. Das übrig bleibende Oel ist ein gutes Schmieröl.

Man kann die Retorten, wie sie hier beschrieben sind, auch zur Destillation von angekauftem Pech verwenden. Dieses wird dann in kleine Stücke zerbrochen und mit Oelen von einer früheren Destillation, oder mit trockener, absorbirender, kohliger Substanz gemengt. Dies geschieht, um zu vermeiden, daß die vorhandene Feuchtigkeit ein Aufschäumen und in Folge davon eine Verstopfung der Abzugsröhren bewirkt.

Man soll auf diesem Wege, nach den Patentträgern, aus gewöhnlichem

Pech im Durchschnitt 2 Proc. Rohanthracen von 30 bis 60 Proc. erhalten. Da nun gewöhnlicher Theer etwa 0,5 Proc. Rohanthracen und 67 Proc. Pech liefert, welche letzteren bei der Destillation noch einmal 2 × 0,67 = 1,33 Proc. Anthracen geben, so erhielt man im Ganzen 1,85 Proc. Anthracen, also fast das Vierfache der sonst gewonnenen Menge. Leider ist jedoch das „Pech-Anthracen“ so sehr mit Chrysen ꝛc. verunreinigt, daß die Alizarinfabrikanten es nicht gut reinigen können und es meist nicht verwenden wollen; aus diesem Grunde sind mehrere Processe entstanden. Wenn man daher gezwungen ist, das Pech zu destilliren, wie es hin und wieder durch locale Absatzschwierigkeiten geboten ist, so bleibt kaum etwas anderes übrig, als sich mit der Verwendung der Destillate als Schmiere zu begnügen, wenigstens bis bessere Reinigungsmethoden des Pech-Anthracens gefunden sein werden.

Watson Smith[1]) konnte aus gewöhnlichem Hartpech durch Destillation, Mischen des Destillats mit Mutterölen und nochmalige Destillation nur 0,556 Proc. vom Pech, oder 0,33 Proc. des Theers an Roh-Anthracen (von unbestimmtem Gehalte) erhalten.

Der oben (S. 116) angeführte Vorschlag von E. Kopp könnte auch auf dieses Capitel bezogen werden.

Die bei der Pechdestillation gewonnenen Kokes sind bei richtiger Behandlung, aber nur bei solcher, sehr gut. Näheres hierüber hat Behrens (a. a. O.) angegeben. Die Beschaffenheit der Kokes hängt von der Temperatur ab, bis zu welcher man geheizt hat, und von der Dauer, während welcher diese unterhalten worden ist. Sind beide ungenügend, so erhält man eine matte, schwärzliche, durch wenige Spalten getrennte, compacte Masse. Beim Oeffnen der Retorte entzündet sich dieser Kokes und brennt mit leuchtender Flamme, welche durch die Spalten der Masse hervortritt. Auch wenn man durch solches Ausbrennen eine etwas vollständigere Verkokung erzielt und die Spalten vermittelst eines Brecheisens noch vermehrt, fällt doch die Qualität des Products sehr gering aus. Der Pechkokes hat nämlich im höchsten Grade die Eigenschaft, wenn er nicht von vornherein sehr hart gebrannt ist, im Feuer fast zu Pulver zu zerfallen. Daher besitzt ein auf obige Weise nachträglich ausgebrannter Kokes äußerst wenig Cohäsion; außerdem haftet er sehr stark an den Wänden der Retorte, so daß schon beim Losbrechen und Herausziehen sehr viel Staub erzeugt wird. Der nicht ausgeglühte Koke muß nach dem ersten Löschen von Zeit zu Zeit bis zur fast völligen Abkühlung mit Wasser begossen werden, da er sehr leicht wieder in Gluth geräth und mit Flamme brennt. Um harte Kokes zu bereiten, muß man nach dem Verschwinden der am Ende der Destillation entweichenden rothen Dämpfe die Temperatur im Innern der Retorte bis zur hellen Rothgluth steigern und diese mindestens acht Stunden unterhalten. Eine vollständige Operation währt dann etwa 24 Stunden. Hart gebrannter Koke haftet nur sehr schwach an den Wänden der Retorte, besitzt eine große Cohäsion und tritt in zersplitterten, prismatisch stängeligen Stücken auf, die fast ohne Hülfe des Brecheisens aus der Retorte gezogen werden können. Auch geräth er nach dem ersten Löschen nicht

[1]) Priv. Mitth.

wieder ins Glühen. Er ist hellgrau, sehr dicht und zerfällt nicht im Feuer. Behrens stellte mit solchem Kokes in englischen Eisenwerken verschiedene Versuche, mit folgenden Resultaten, an. Die Versuche, ihn statt Holzkohlen in Kupolöfen zum Schmelzen von Gußeisen oder zum Affiniren des Schmiedeeisens auf Herden anzuwenden, fielen ungünstig aus; im letzteren Falle ließ sich die Schlacke schlecht vom Eisen trennen. Dagegen taugt hartes Pech sehr gut zum Feinen des Roheisens nach englischer Methode, wozu sonst Gaskokes verwendet werden, und gab das gefeinte Eisen nachher im Puddelofen sehr schönes Stabeisen. Auch zu Schmelzprocessen in Tiegeln ist der Koke sehr brauchbar.

Nach Staveley[1]) enthält Pechkokes nur 0,11 bis 0,12 Proc. Schwefel und 2,43 bis 2,50 Proc. Asche; er zerfällt nicht, selbst bei monatelangem Aussetzen im Freien, da kein Schwefeleisen darin ist, und übertrifft an Härte, Dichtigkeit, Heizkraft und Tragfähigkeit selbst den besten Durham-Kokes.

Eine Hauptschwierigkeit für die Destillation des Steinkohlentheerpechs, welche es verhindert, daß diese Operation in weitem Umfange ausgeführt wird, ist die Schwierigkeit, ein passendes Retortenmaterial zu finden. Gemauerte Muffelöfen sind zu undicht; thönerne Retorten erheischen im Verhältniß zu der darin verarbeiteten Menge Pech zu viel Brennmaterial; Gußeisen wird durch die Hitze und das Pech selbst rasch zerstört. Allerdings behaupten Fenner u. Versmann von ihrer oben abgebildeten Construction das Gegentheil.

Nach einem neuerdings in Deutschland genommenen Patente von Cyrus M. Warren (Nr. 12 933, 16. Juli 1880) soll man den Theer in gewöhnlicher Weise auf hartes Pech destilliren; wenn man bis zu diesem Punkte gekommen ist, soll man dem heißen Pech in der Blase Petroleumrückstände zusetzen und nochmals so viel Oel abdestilliren, als das Gewicht der zugesetzten Petroleumrückstände beträgt. Aus dem hierbei resultirenden Oele scheidet sich Anthracen aus, welches Paraffin beigemengt hält und davon durch warmes Pressen befreit wird. (Es ist sehr zu bezweifeln, daß dieses Verfahren erheblich viel und brauchbares Anthracen geben wird.)

Rationeller erscheint das englische Patent von Wischin (Nr. 1980, 1880), wonach man im letzten Stadium der Destillation des Theers geringwerthige schwere Theeröle selbst, am besten erhitzt, allmälig einführt, um durch deren Dämpfe das Anthracen mit fortzuführen, ohne der Qualität des Pechs zu schaden.

Ein Versuch, den Behrens (a. a. O.) anstellte, das Pech zur Gasfabrikation zu verwenden, indem er es geschmolzen durch ein hellrothglühendes eisernes Rohr laufen ließ, ergab durchschnittlich aus 1 kg Pech 250 l Gas, dessen Leuchtkraft aber fast gleich Null war. Es ist schwefelhaltig und besteht hauptsächlich aus Wasserstoff.

Wenn man das Pech in keiner anderen Weise verwerthen kann, läßt sich dasselbe zu Ruß verbrennen. Die dazu bestimmten Oefen und Condensationskammern gleichen ganz den S. 76 für Verbrennung von Theer zu demselben Zwecke beschriebenen. Nur muß man, da das Pech fest ist, dasselbe von Zeit zu Zeit in Stücken auf die glühende Eisenplatte werfen, wo es verbrennen soll.

---

[1]) Chemical News 43, 228.

Es ließe sich auch wohl über derselben ein Gefäß anbringen, in welchem das Pech durch den darunter vor sich gehenden Verbrennungsproceß flüssig erhalten und durch ein Ventil am Boden continuirlich auslaufen gelassen wird. Nach Thenius (S. 77) bekommt man aus 500 kg Pech 200 kg verschiedene Rußsorten (was etwas hoch gegriffen scheint) und 200 kg kokesartige Rückstände, welche mit Hammer und Stemmeisen herausgeschlagen werden müssen und als Feuerungsmaterial dienen. Zusammen mit dem Pech kann man auch trockene, natronhaltige Rückstände von den Reinigungsoperationen der verschiedenen Rohöle verbrennen, wenn solche abfallen; meist ist dies nicht der Fall, da man die Alkalien in wässeriger Lösung anwendet.

Sechstes Capitel.

Das Anthracenöl.

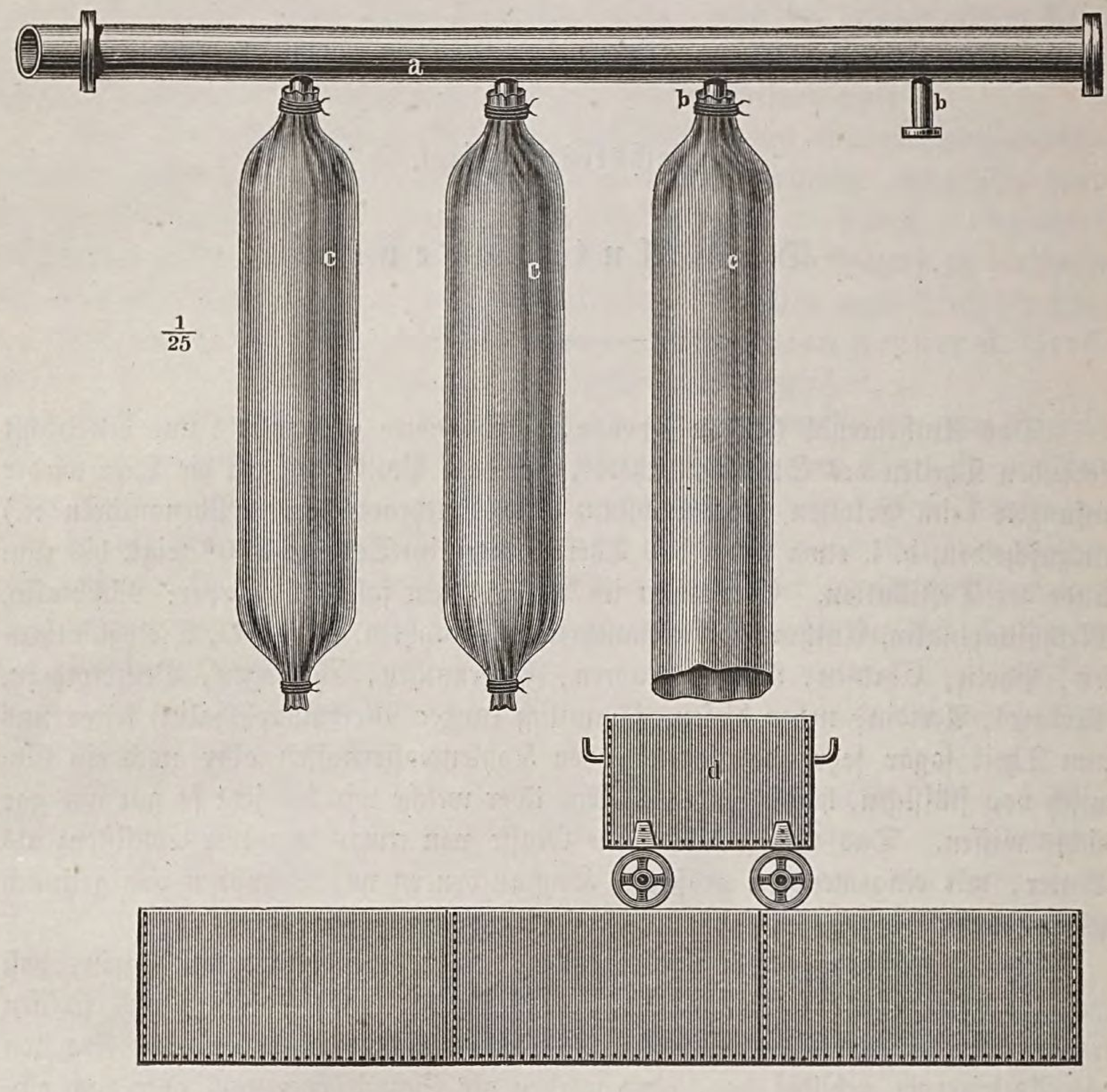
Das Anthracenöl (green grease, anthracene oil) besteht aus den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers, von dem Punkte an, wo die Oele wieder anfangen beim Erkalten feste Substanz (eben Anthracen neben Phenanthren 2c.) auszuscheiden, d. i. etwa wenn das Thermometer im Dampfe 270° zeigt, bis zum Ende der Destillation. Es enthält im Wesentlichen folgende Körper: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Diphenyl, Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Reten, Fluoren, Fluoranthen, Chrysogen, Benzerythren, Carbazol, Acridin; neben diesen, sämmtlich (außer Methylnaphthalin) festen und zum Theil sogar sehr hoch schmelzenden Kohlenwasserstoffen aber noch ein Gemisch von flüssigen, hochsiedenden Oelen, über welche wir bis jetzt so gut wie gar nichts wissen. Das Ganze bildet eine Masse von etwas dünnerer Consistenz als Butter, mit eingemengten größeren Krystallkörnern und Schuppen von grünlich gelber Farbe.

Die Verarbeitung des Anthracenöls besteht im Wesentlichen darin, daß man die festen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Abkühlen und Pressen trennt. Die flüssigen Theile gehen zu dem Schweröle zurück, dessen letzte Fraction das Anthracenöl gebildet hat, oder werden als Schmieröl benutzt oder noch einmal destillirt; die festen Producte, das Rohanthracen, werden entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht oder erst noch weiter gereinigt, indem man das Rohproduct mit Lösungsmitteln behandelt.

So einfach auch der Proceß der Darstellung des Rohanthracens aussieht, so kommt es doch sehr darauf an, wie er ausgeführt wird, und können danach erhebliche Verschiedenheiten im Ausbringen an Anthracen entstehen, was bei dem hohen Preise dieses Körpers (ca. 7 Mk. per Kilogramm) die Rentabilität der Theerdestillation außerordentlich stark beeinflußt.

Zunächst müssen die Anthracenöle, welche in England zuweilen noch in zwei verschiedene Fractionen getrennt werden, aber anscheinend ohne großen Nutzen, einige Zeit lang stehen gelassen werden, damit sie abkühlen und die festen Substanzen gehörig herauskrystallisiren können. Selbst im Sommer genügen hierzu drei bis fünf Tage; manche gehen bis 14 Tage. Immerhin bleibt eine erhebliche Menge Anthracen in den flüssigen Oelen aufgelöst, weshalb man diese oft noch einmal destillirt, um noch mehr davon zu gewinnen; möglicher Weise würde man durch künstliche Abkühlung mit Kälteerzeugungsmaschinen den Kry-

Fig. 22.



stallisationsproceß mit Vortheil beschleunigen und vervollständigen; doch darf man nicht übersehen, daß dadurch auch die Mutteröle sehr zähflüssig werden, und daß sich also künstliche Abkühlung jedenfalls nur für die warme Jahreszeit eignen würde.

Am besten benutzt man für diesen Proceß eiserne flache Pfannen (Kühlschiffe) von nicht über 50 cm Tiefe; man kann, wenn man Raummangel hat, mehrere derselben über einander anbringen.

Nach beendeter Krystallisation bringt man die ganze breiartige Masse, am

besten mittelst Luftdrucks, auf Filter von stärkster Sackleinwand. Schon hier finden sich Abweichungen in dem Verfahren verschiedener Fabriken. In manchen (selbst ganz großen) Fabriken findet man noch große Reihen von Spitzbeuteln alter Form, in welchen die Oele langsam abtropfen. Bedeutend vollkommener ist schon folgende Vorrichtung, welche man in englischen Fabriken findet, und welche eine rohe Art von Filterpressen vorstellt. Eine Saug- und Druckpumpe oder ein Montejus mit comprimirter Luft preßt den Brei in ein 10 cm weites Hauptrohr *a* (Fig. 22), von welchem eine Anzahl T-Stücke *bb* von 25 mm lichter Weite abgehen, über deren mit Flanschen versehene Ränder Schläuche *cc* von starker Leinwand mit Bindfaden festgebunden sind. Am unteren Ende sind die Schläuche gleichfalls offen, werden aber vorher mit Bindfaden zugeschnürt. Die Schläuche, wenn sie gefüllt sind, haben etwa 30 cm im Durchmesser und 1,2 bis 1,5 m Länge. Sie hängen über einem Reservoir zur Aufnahme des ablaufenden Oeles. Wenn man den Druckapparat in Bewegung setzt, so füllen sich die Schläuche mit dem breiförmigen Anthracenöl, dessen flüssiger Theil sofort abzulaufen anfängt. Wegen der zähflüssigen Beschaffenheit dieser Oele findet dies nur langsam statt; aber indem man den Druck verstärkt, bis das Manometer schließlich 1 Atmosphäre Ueberdruck anzeigt, findet das Ablaufen viel schneller und vollständiger statt, so daß der Inhalt der Schläuche ziemlich trocken zurückbleibt. Freilich wird auch stets ziemlich viel von den feineren Krystallen durch die Leinwand mit durchgepreßt, weshalb man das abfließende Oel durch Ruhe sich abklären lassen und den Absatz von Neuem pressen muß. Wenn trotz des Druckes nichts mehr abläuft, entleert man die Schläuche. Zu diesem Zwecke fährt man einen kleinen Wagen *d* auf dem Schienengleise unter einen Schlauch nach dem anderen, löst dessen untere Ligatur und befördert das Herausfallen des Inhaltes durch Klopfen auf den Schlauch. So wird ein Schlauch nach dem anderen entleert. Das in ihnen gewonnene Rohanthracen enthält gewöhnlich 12 bis höchstens 15 Proc. Reinanthracen.

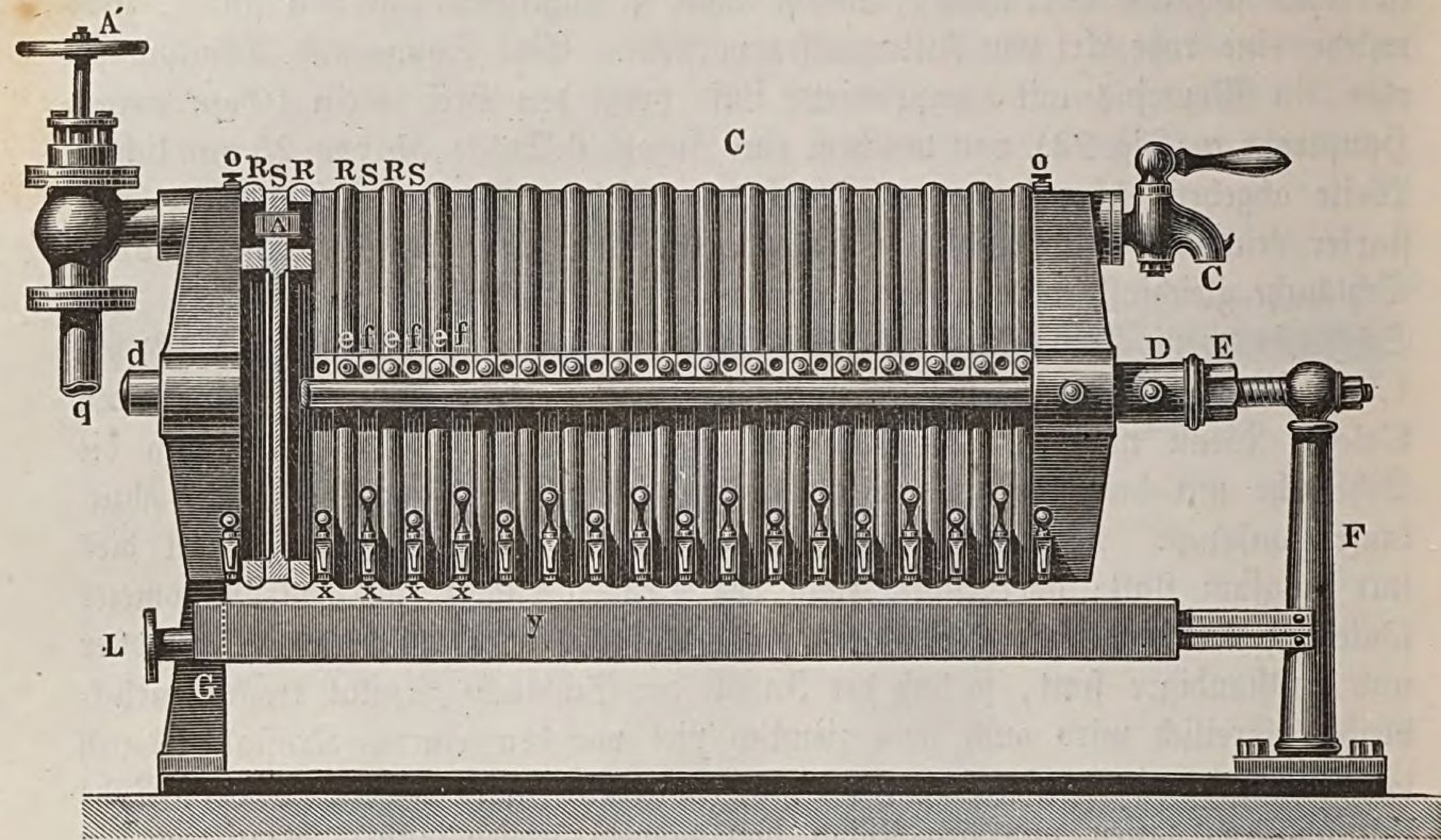
Entschieden gründlicher und reinlicher wirken die Filterpressen, von welchen es ja schon eine ganze Anzahl von Systemen giebt, und von denen eines, dasjenige von Danek (fabricirt von Dehne in Halle), in den Figuren 23 und 24 (a. f. S.) dargestellt ist. Nach den mir darüber in deutschen Fabriken gemachten Angaben käme man übrigens auch in diesen nur auf 12procentiges Anthracen. Nähere Angaben über die Construction und Behandlung der Filterpressen scheinen hier unnöthig, da dieselben stets in den Maschinenbauanstalten zu erhalten sind.

Endlich kann man sich auch der Centrifugen bedienen, namentlich für die etwas dickeren Oele; es wurde mir in einer Fabrik versichert, daß man damit gleich auf 16- bis 17proc. Anthracen komme, was man nicht recht verstehen kann, da sonst Centrifugen weniger gründlich als Pressen wirken.

Jetzt folgt jedenfalls ein weiteres Auspressen des Products in hydraulischen Pressen, und zwar werden hierzu sowohl stehende als liegende Pressen verwendet. Die stehenden Pressen, wie sie Fig. 25 zeigt, sind die gewöhnlichen; sie gleichen ganz denjenigen der Rübenzuckerfabriken. Man schlägt das Rohanthracen in Preßtücher ein und setzt es einem allmälig steigenden Drucke

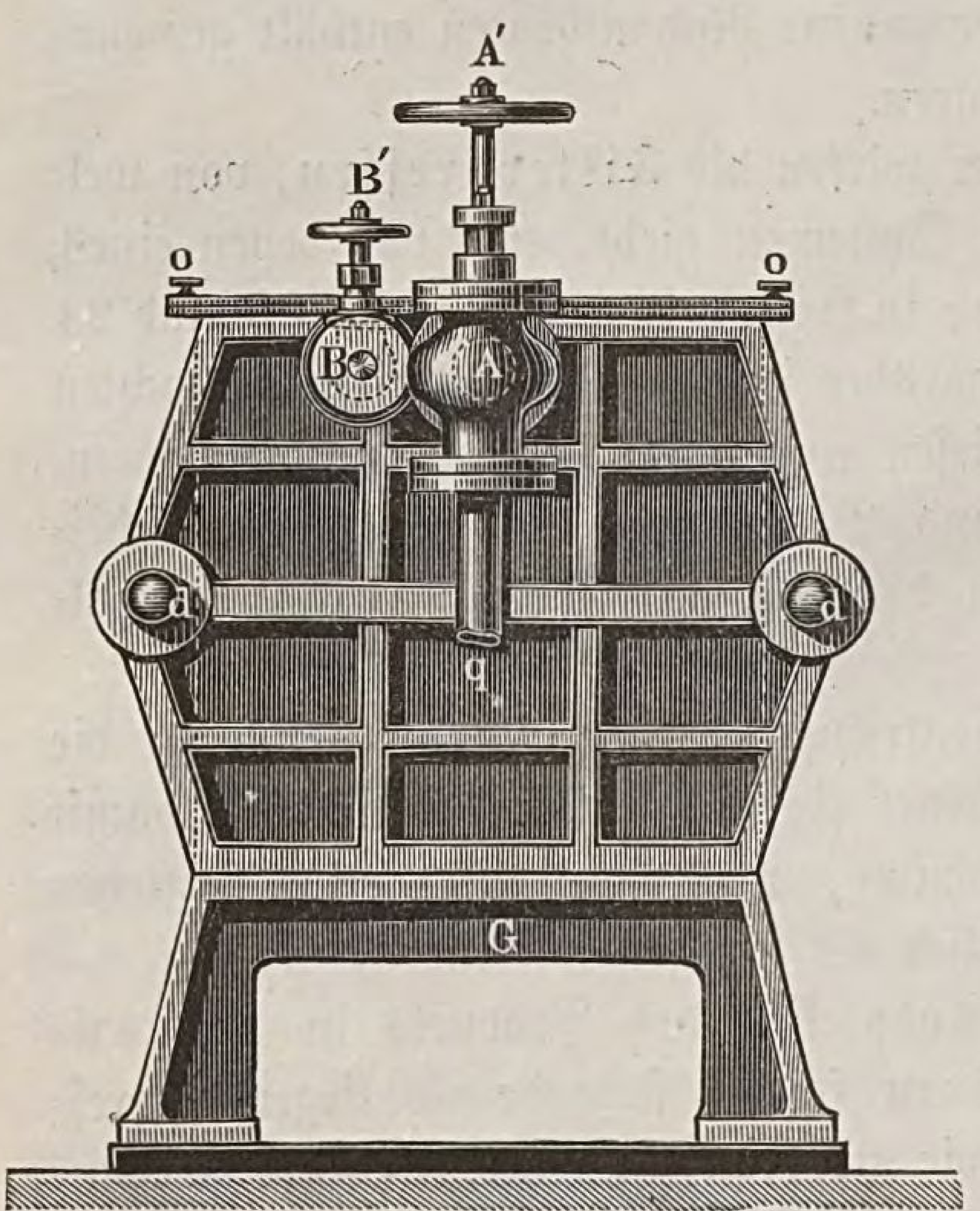
(zuletzt von etwa 300 kg per Quadratcentimeter) aus, bis nichts mehr abfließt. Bisweilen, namentlich wenn man vorher nur auf Spitzbeuteln hat ablaufen lassen, wird erst kalt gepreßt; eine Fabrik, welche ich besuchte, will durch bloßes

Fig. 23.



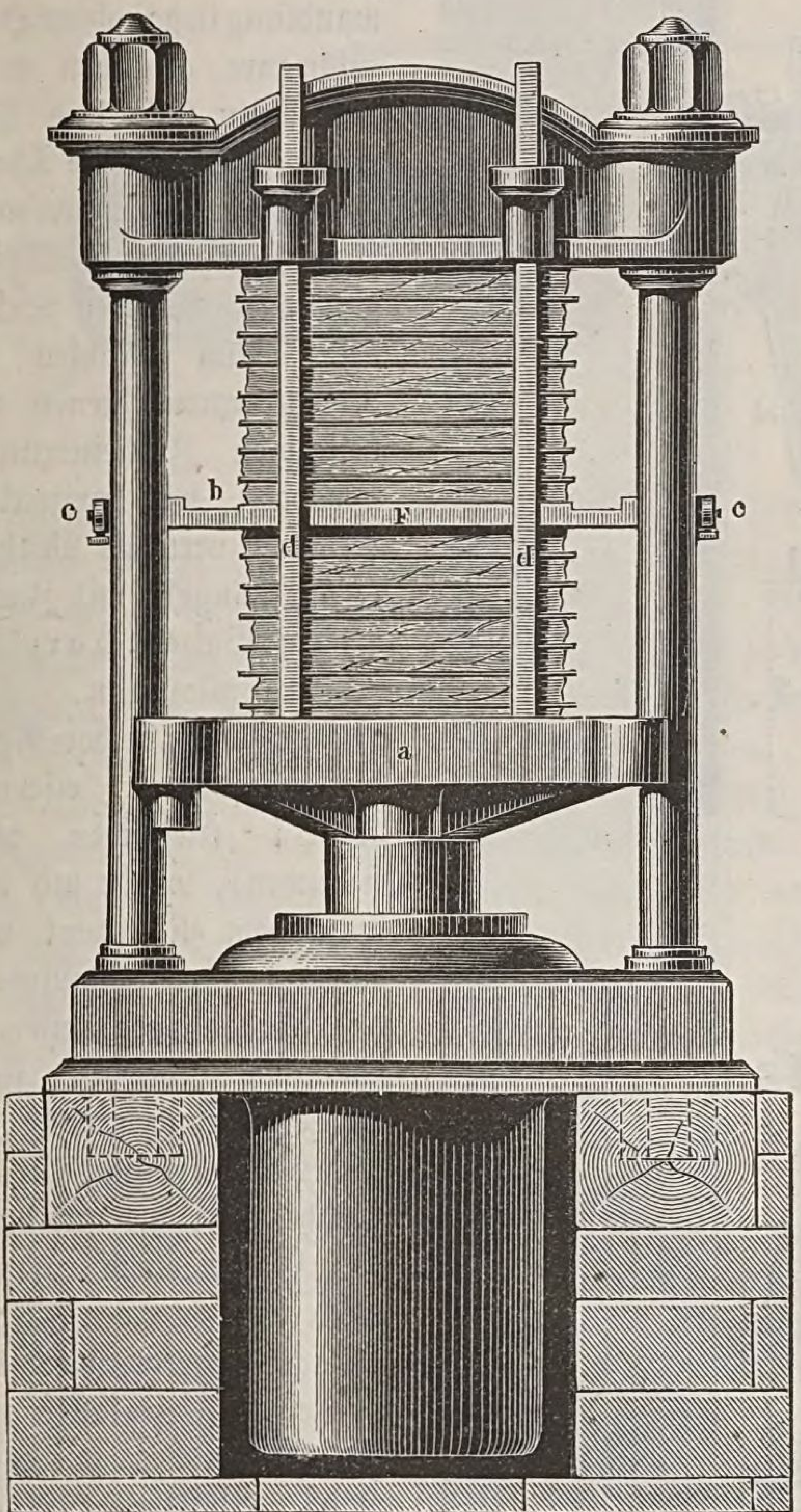
Filterpressen und kaltes hydraulisches Pressen schon auf 30= bis 32procentiges Anthracen kommen, während man sonst für diese Stärke schon Wärme zu Hülfe nehmen muß, damit die Oele leichter flüssig werden und besser ablaufen, und das Naphtalin schmelzen kann. Die Anwendung der Wärme geschieht in verschiedener Weise. Zuweilen erhitzt man das Oel schon vor dem Pressen in einer Pfanne mit Doppelboden durch indirecten Dampf und preßt dann in einer gewöhnlichen hydraulischen Presse. Dieses Verfahren dürfte keine so gleichmäßigen Resultate wie die der direct erwärmten Pressen geben, namentlich im Winter. In England umgiebt man die Pressen selbst mit einem Holzmantel und leitet während der Operation Dampf ein, was aber gerade kein sehr reinliches Verfahren ist, und jedenfalls die Umarbeitung der Preßöle durch das beigemengte Condensationswasser erschwert. Weit zweckmäßiger, wenn auch theurer in der ersten

Fig. 24.



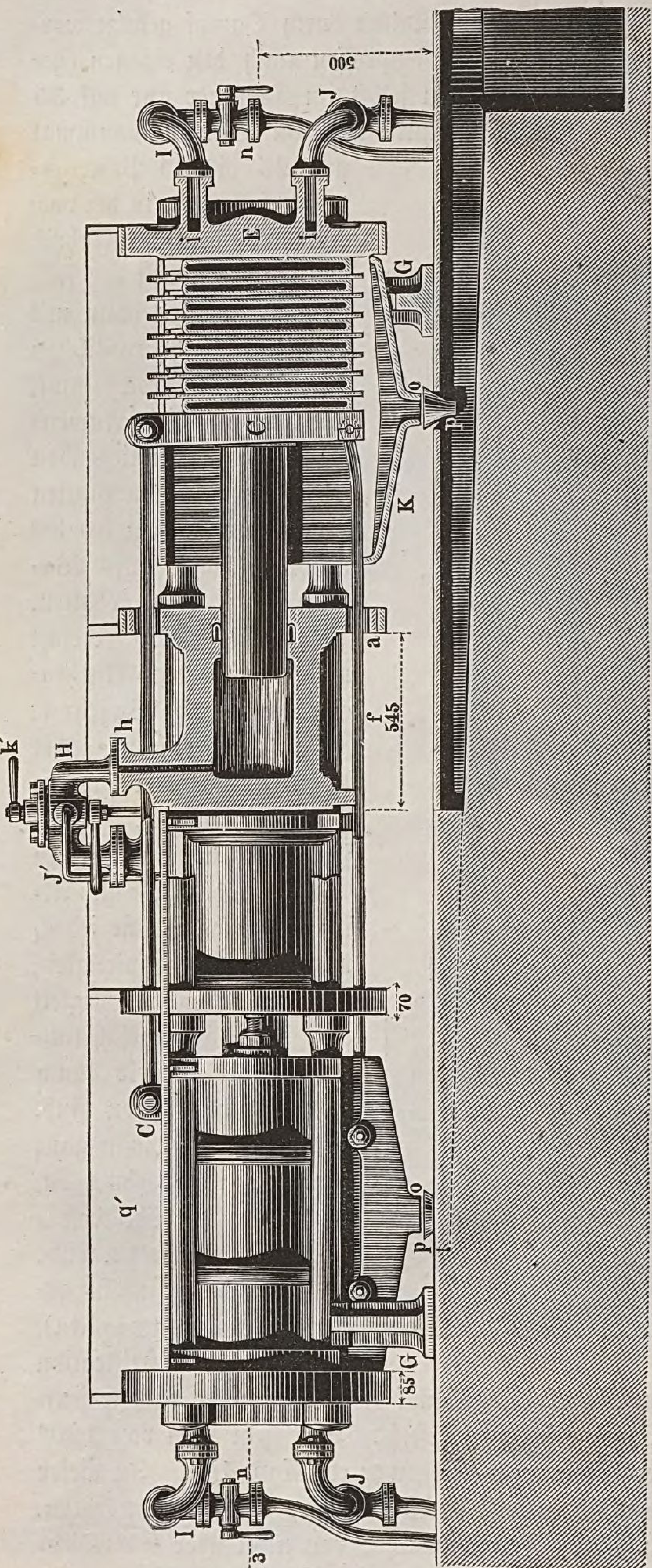
Anlage, sind liegende Pressen von der Art, wie sie in der Stearinfabrikation gebraucht werden (Fig. 26, a. S. 158), deren Platten durch Dampf geheizt werden. Während man in den englischen Dampfkastenpressen nach den eigenen (gewiß nicht zu niedrigen) Angaben der Fabrikanten selbst im Sommer nur auf 35 bis 36, höchstens auf 38 Proc. Anthracen kommt, und im Winter manchmal nur 23 bis 25 Proc. erreicht, soll man in der vorerwähnten deutschen Fabrik, wo man erst mit der Filterpresse auf 12, dann mit der kalten hydraulischen Presse auf 32 Proc. kommt, mit der hierauf in Anwendung kommenden liegenden Presse mit geheizten Platten ein Anthracen von 50 bis 52 Proc., ohne alles Waschen mit Naphta, erhalten.

Fig. 25.



In der Regel erreicht man so hochgrädiges Anthracen nur durch Waschen, d. h. Behandlung mit Lösungsmitteln für die Verunreinigungen. Als solche hat man u. A. an Schwefelkohlenstoff und Alkohol gedacht, welche jedoch wegen ihrer Kostspieligkeit, ihrer zu hohen Flüchtigkeit und ihrer Feuergefährlichkeit in der Praxis kaum je gebraucht worden sind. Vielmehr wendet man ganz allgemein ein Product an, welches in den Theerdestillationen selbst erhalten wird, nämlich die „Auflösungsnaphta“ (solvent naphta), welche bei der Rectification der leichten Theeröle nach dem Benzol und Toluol gewonnen wird, und wesentlich aus Xylolen, Pseudocumol und Mesitylen besteht. Sie geht etwa von 120° bis 180° über, worüber später Genaueres erfolgen wird (Cap. 10). In dieser Naphta ist namentlich das Phenanthren viel leichter löslich, als das Anthracen. In England wird jedoch auch häufig Petroleumäther von nicht über 90° Siedepunkt verwendet; der bei 100° siedende löst schon zu viel Anthracen auf.

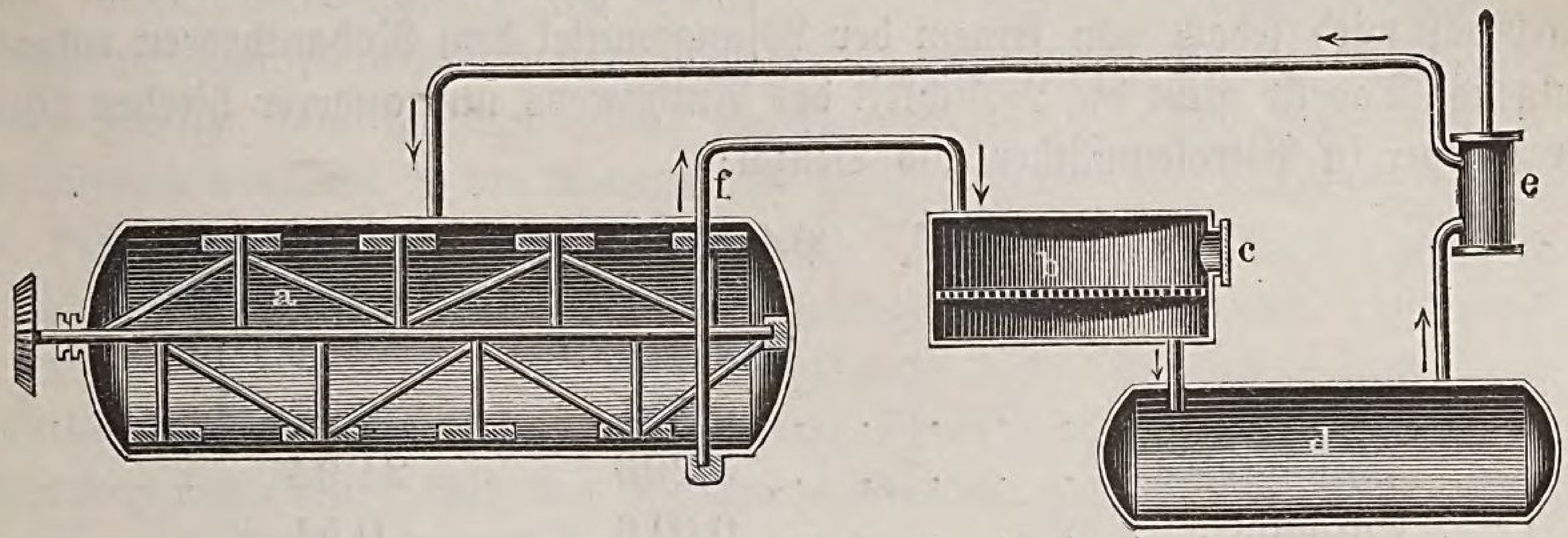
Fig. 26.



Vor der Behandlung mit Naphta ꝛc. muß das in feste Kuchen zusammengepreßte Rohanthracen gut zerkleinert werden, was übrigens jedenfalls behufs seiner Verwandlung in gangbare Handelswaare geschehen muß, auch wenn (wie dies häufig der Fall ist) der Theerdestillateur die Waare nach dem Pressen ohne Reinigung durch Waschen versendet. Zum Mahlen des Rohanthracens dienen alle beliebigen Zerkleinerungsapparate, wie horizontale Mühlen, verticale Mühlen (Kollergänge), mit Zacken besetzte Walzen, Carr'sche Desintegratoren ꝛc. Das Pulver wird in der Regel in dampfdichten, eisernen Kesseln (liegenden oder stehenden), welche mit mechanischem Rührwerk und einem äußeren Dampfmantel oder einer eisernen Schlange versehen sind, mehrere Stunden unter gelinder Erwärmung mit der Naphta verrührt und dann das Ganze durch comprimirte Luft in einen Filtrirapparat gepreßt, bestehend aus einem Eisenkasten mit innerem falschen, mit Leinwand bedeckten Doppelboden, in welchem die erzeugte Lösung von dem Festgebliebenen sich trennt, wobei der Druck der Luft sehr befördernd einwirkt. Man muß, schon der großen Feuersgefahr wegen, da-

für sorgen, daß die Filter, die Gefäße zur Aufnahme des Oeles 2c. mit der Luft nicht in Communication stehen. Es würde mir am zweckmäßigsten scheinen, wenn man verführe, wie es in Fig. 27 angedeutet ist. *a* ist der Auflösungskessel mit seinem Rührwerk; *b* das Filter, aus welchem zuletzt das Anthracen

Fig. 27.



durch das Mannloch *c* entfernt wird; *d* das Gefäß zur Aufnahme der ausströmenden Lösung der Verunreinigungen in Naphta; *e* die Luftpumpe, welche die Luft aus *d* aussaugt, dieselbe nach *a* einpreßt, dadurch zuerst den ganzen Brei durch das Steigrohr *f* nach dem Filter *b* preßt und schließlich auf die Oberfläche desselben einen Druck ausübt. Es circulirt also immer dasselbe Luftvolum und ein Verlust von Naphta wird möglichst vermieden. Statt so zu verfahren, kann man die Masse auch ausschleudern. Die einmal gebrauchte Naphta wird, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, stets wieder gewonnen, indem man die Lösung in eisernen Blasen der Destillation unterwirft. Der Rückstand, welcher in diesen bleibt, und welcher zum großen Theile aus Phenanthren, neben etwas Naphtalin, Phenol und den unbekannten flüssigen Schwerölen besteht, hat bis jetzt, wie es scheint, keine anderweitige Verwerthung gefunden, als zu Lampenschwarz verbrannt zu werden (S. 76), wozu er sich vorzüglich eignet; jedoch muß man darauf achten, daß ihm durchaus kein Wasser beigemengt ist.

Wegen ihrer Feuergefährlichkeit sollte die Reinigung des Anthracens durch Naphta, sowie die Wiedergewinnung der letzteren, in einiger Entfernung von anderen Fabrikgebäuden und in nicht zu großen Apparaten vorgenommen werden.

Man erhält bei dem Waschen mit Naphta ein Product von mindestens 45 bis 50, bei gehöriger Umsicht aber von mehr als 50 Proc.; die höchste zuverlässige Angabe, die ich erhalten konnte, ist 70 Proc., und bezieht sich auf das oben erwähnte, schon durch dreifaches, zuletzt heißes Pressen auf 50 Proc. gebrachte Product. Andererseits kommt man nur auf 30 bis 40 Proc., wenn man (wie ich es auch gefunden habe) so verfährt, daß man das geschleuderte oder mit Filterpresse behandelte Rohanthracen gleich mit Auflösungsnaphta warm behandelt und dann hydraulisch preßt; daher scheint das oben ausführlicher beschriebene Verfahren rationeller zu sein.

In einer der größten englischen Fabriken wäscht man erst mit roher solvent naphta (d. i. dem zweiten Destillate der Leichtölblase), dann noch einmal

mit Petroleumäther und soll dadurch auf 56- bis 60procentiges Anthracen kommen.

Perkin[1]) zieht zum Waschen Petroleumäther von 70 bis 100° Siedpunkt vor, weil er weniger Anthracen löse, und dabei doch die Verunreinigungen genügend entferne. Steinkohlennaphta löst nicht selten 7 bis 8 Proc. ihres Gewichts Anthracen auf, welches dann nur schwierig wieder zu gewinnen ist. Das Carbazol wird jedoch von keinem der Lösungsmittel dem Rohanthracen entzogen. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeit des Anthracens und anderer hierher gehöriger Körper in Petroleumäther und Benzol:

	Petroleumäther Siedpunkt 70 bis 100°	Benzol Siedpunkt 80 bis 100°
Anthracen	0,115	0,976 Proc.
Phenanthren	3,206	21,94 „
Carbazol	0,016	0,51 „
Dichloranthracen	0,137	0,52 „
Anthrachinon	0,013	0,166 „

Eine besonders lästige Verunreinigung des Anthracens ist das Paraffin, welches im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Paraffin ziemlich hoch schmilzt und sowohl in Petroleumäther wie in Naphta sehr schwer löslich ist. Schon wenig davon genügt, um die in der Alizarinfabrikation folgenden Filtrationen erheblich zu stören; es entzieht sich beinahe vollständig der Einwirkung der Reagentien, mit denen das Anthracen und Anthrachinon behandelt werden.

Die Reinigung des Rohanthracens durch Waschen wird häufig nicht von dem Theerdestillateur, sondern von besonderen Anthracenraffineuren oder in den Alizarinfabriken ausgeführt. Letzteres scheint nicht gerade das Rationellste, einmal, weil diese ganze Operation weit mehr im Stile der Theerdestillateure, als in dem des Farbenfabrikanten ist, welcher letztere dadurch die Gefahr der Verunreinigung und des Feuers in seiner Fabrik auf sich nimmt, die der erstere an sich auf sich nehmen muß; zweitens kann auch natürlich der Theerdestillateur die Naphta billiger herstellen und besser wieder verwerthen, als der Farbenfabrikant.

Eine eigenthümliche Reinigungsmethode für Anthracen wurde längere Zeit in der englischen Alizarinfabrik angewendet und unter dem Siegel des tiefsten Geheimnisses auch einer großen deutschen Fabrik mitgetheilt. Das Geheimniß wurde sonderbarer Weise noch Jahre lang festgehalten, nachdem sich die Unzweckmäßigkeit des Verfahrens herausgestellt hatte und dasselbe aufgegeben worden war. Man weiß jetzt längst, worin es besteht[2]). Das Anthracen wird mit kaustischem Kali und etwas Kalk gemischt und aus (eisernen) Gasretorten destillirt. Diese sind durch kurze Knieröhren mit flachen Eisenkästen verbunden, in welchen sich das überdestillirende Anthracen ohne weitere Kühlung condensirt. Die Deckel dieser Kästen liegen lose auf, so daß die gleichzeitig frei werdenden

[1]) Wagner's Jahresber. 1879, 1068. [2]) Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl., S. 11. Wagner's Jahresber. 1879, 1069.

Gase fortgehen und selbst ohne Schaden Feuer fangen können. Aetznatron kann nicht gut angewendet werden, weil er zu schwer schmilzt, und da Aetzkali wieder zu leicht schmilzt, fügt man Kalk hinzu. Man mahlt 200 kg Anthracen mit 60 kg Montrealpottasche und 12 kg Kalk zusammen, wobei man oft einen starken ammoniakalischen Geruch bemerkt (Montrealpottasche, die sogenannte Steinasche, enthält viel Aetzkali), und destillirt bei anfangender Rothgluth. Wenn diese Masse mit Wasser verdünnt wird, erhält man eine grüne Lösung, welche grünlich blaue Flocken von außerordentlich unangenehmem Geruche absetzt. Nach der Destillation verbleibt in der Retorte eine poröse wachsartige Substanz, welche an der Luft Feuer fängt und an den kälteren Theilen ein Sublimat von Carbazol absetzt. In der That wurde das Carbazol von Gräbe und Glaser gerade bei dieser Gelegenheit entdeckt und scheint sonst nicht leicht erhalten zu werden. Das Destillat von Anthracen bildet feste gelbe Stücke, welche etwa 40 Proc. Reinanthracen enthalten. Aus den Retortenrückständen kann das Aetzkali durch Verdünnen und Kochen mit Kalk regenerirt werden. Die Destillation mit Aetzkali soll das Chrysen zerstören; aber diese Zerstörung scheint sich auch auf das Anthracen auszudehnen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist. 600 kg 31 proc. Rohanthracen wurden mit 180 kg Aetzkali und 36 kg Kalk destillirt; man erhielt daraus 380 kg 44 proc. Anthracen, verlor also $17\frac{1}{2}$ kg = 10 Proc. Rechnet man hierzu noch die bedeutende Menge Kohlen, welche zum Erhitzen der Retorten erforderlich sind, und den bedeutenden Verschleiß der Retorten selbst, so sieht man, daß diese Reinigungsmethode die kostspieligste der bisher angewendeten ist. Das auf diese Art gereinigte Anthracen ist jedoch der beste Ausgangspunkt zur Darstellung von chemisch reinem Anthracen; vgl. S. 49 (Auerbach a. a. O.).

Namentlich soll das Pech-Anthracen bei dieser Operation bedeutenden Verlust erleiden; das Theer-Anthracen aber nicht (?).

Perkin[1]) giebt an, daß bei dem Destilliren über Kali nicht mehr Anthracen als bei der Destillation an sich verloren gehe, wohl aber 40 bis 50 Proc. der Verunreinigungen. Einmal werden alle phenolartigen Substanzen zurückgehalten[2]) und ebenso in einer nicht flüchtigen Verbindung das Carbazol, von dem oft 10 bis 12 Proc. im Rohanthracen vorkommen, so daß das Destillat wesentlich nur aus Anthracen und Phenanthren bestehe. Für die Alizarindarstellung mittelst des Dichloranthracens sei die alkalische Reinigungsmethode unumgänglich; auch würden dabei alle, namentlich auch die schlechten Pech-Anthracene, von gleich guter Beschaffenheit erhalten. Ein vor der Destillation mit Naphta oder Petroleumäther gewaschenes Anthracen giebt nach der Destillation bei neuem Waschen wieder erhebliche Mengen von Verunreinigungen, vermuthlich Phenanthren, ab. (Wenn alles dies so wäre, warum ist dann das Kaliverfahren allgemein aufgegeben worden?)

[1]) Wagner's Jahresber. 1879, 1069.

[2]) Dies ist doch sehr fraglich! Bekanntlich zerfallen das Phenolnatrium oder Phenolkalium beim Erhitzen wieder theilweise in freies Phenol und Alkali.

C. Caspers[1]) ließ sich folgendes Verfahren zur Reinigung von Anthracen patentiren. Das gut gepreßte Rohanthracen wird mit seinem eigenen Gewichte Paraffinöl bei 12 bis 15° vermengt, wobei Naphtalin, Phenol, Kresol etc. in Lösung gehen. Der Bodensatz wird mehrmals mit Paraffinöl (stets bei oder unter 15°) und zuletzt mit methylirtem Weingeist (methylated spirits, d. i. durch Holzgeist denaturirter Spiritus) gewaschen, gepreßt und bei 100° getrocknet. Das Product soll dann 85 bis 90 Proc. bei 190° schmelzendes Anthracen enthalten. Man kann dies weiter reinigen durch Schmelzen und Erhitzen auf 205°, wobei eine dunkelgrüne, krystallinische Masse mit 95 bis 97 Proc. Anthracen entsteht, welche durch Sublimiren ganz reines Anthracen ergiebt. (?) Enthält das Rohanthracen höher schmelzende Körper, wie Pyren, Chrysen etc., so wäscht man mit Paraffinöl bei solcher Temperatur, daß das Anthracen in Lösung geht, während Chrysen etc. zurückbleiben; bei der Abkühlung der klaren Lösung auf 15° scheidet sich das Anthracen ab und wird wie oben weiter gereinigt. (Eine Anwendung dieses Verfahrens ist mir nicht bekannt.)

P. Curie[2]) behauptet, daß man eine größere Ausbeute an Anthracen erhalten könne, wenn man den Theerölen vor der Destillation Schwefel zusetze. Dabei entwickele sich reichlich Schwefelwasserstoffgas.

Die vom Rohanthracen in den Pressen ablaufenden Oele werden zuweilen dem Kreosotöl zum Imprägniren beigegeben; zuweilen verkauft man sie als Schmieröl zu einem höheren Preise. Am rationellsten unterwirft man sie einer besonderen Destillation in Blasen von der Gestalt der Theerblasen, um noch mehr Anthracen daraus zu gewinnen, welches wohl jedenfalls schon in dem Oele fertig gebildet war, aber durch dessen flüssige Bestandtheile aufgelöst erhalten bleibt, und daher nur durch eine neue Fractionirung (gewiß auch nur zum Theil) erhalten werden kann. Anderwärts läßt man die Oele nur einige Monate lang ruhig stehen, um den darin sich bildenden Absatz zu sammeln. C. F. R. Lucas[3]) will das zwischen 260 und 360° übergehende Theeröl (jedenfalls nachdem es von dem sich ausscheidenden Anthracen getrennt ist) durch rothglühende, mit Ziegeln gefüllte Röhren leiten und das dabei gebildete dunkle Oel destilliren; das bei 360° übergehende Oel sei Rohanthracen. Fast genau dasselbe Verfahren wurde von Hardman und Wischin noch einmal patentirt[4]).

A. M. Graham[5]) beschreibt folgende Methode als nach seiner Erfahrung im Großen vortheilhafteste für Verwendung der vom Anthracen abfiltrirten Oele, welche sich oft in großen Mengen anhäufen, weil das aus ihnen weiter zu gewinnende Anthracen gewöhnlich zu unrein ist. Die fractionirte Destillation, wobei man das bei 300 bis 360° Uebergehende von Neuem als Anthracenöl auffängt, sei unangenehm und kostspielig. Er zieht es daher vor, das Oel in Mengen von 1500 Gall. (= etwa 7 t) in einer gewöhnlichen, aber vollkommen reinen, theer- und pechfreien Theerblase zu destilliren, bis beim Erkalten des Destillates

---

[1]) E. P. 9. Mai 1873; Chem. News 39, 156; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 175. [2]) E. P. Chem. News 31, 175. [3]) E. P. 24. Januar 1874. [4]) E. P. Nr. 4517, 7. Nov. 1878; Wagner's Jahresber. 1879, 1060. [5]) Chem. News 33, 99; 168.

Anthracen anfängt auszukrystallisiren. Jetzt hält man mit dem Destilliren ein, wartet genügende Zeit zur Abkühlung und läßt den Rückstand in einen Behälter auslaufen und völlig abkühlen, wobei eine große Menge Anthracen auskrystallisirt. Gewöhnlich wird das Oel schon auf diesem Wege hinreichend erschöpft; wenn man aber will, so kann man die Preßöle noch ein- oder zweimal in derselben Weise behandeln. Das auskrystallisirende Rohanthracen enthält nach dem Filtriren und Pressen 17 Proc. Reinanthracen und kann durch Waschen unschwer auf 36 Proc. gebracht werden.

Watson Smith[1]) konnte aus dem abgepreßten Oele, nach warmer Behandlung mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge, noch eine große Menge Anthracen durch wiederholte Destillationen erhalten. Das letzte Oel siedete von 260 bis 290°; die Fraction von 260 bis 280° hielt sich ganz farblos bei längerem Stehen, zeigte einen angenehmen, an Heu erinnernden Geruch und ein specifisches Gewicht von 1,04. Es ist leicht mischbar mit Paraffinöl oder thierischen Oelen und löst ziemlich viel Talg auf. Auch für sich selbst ist es ein gutes Schmiermittel.

Auch aus gewöhnlichem, zum Kreosotiren verkauftem Schweröl konnte er noch 0,28 bis 0,45 Proc. Rohanthracen (von nicht bestimmtem Gehalte) isoliren; ja Spuren desselben fanden sich schon in dem „Leichtöl“ (der nach dem Aufhören des Rohbenzols kommenden Fraction).

Nach einem Patente von H. Günther (D. R. P. 9566 vom 28. October 1879 und 11 930 vom 8. Mai 1880) eignet sich das vom Anthracen abgepreßte Oel sehr gut zur Herstellung von schwarzen Buchdruckfarben. Man soll es mit 10 Proc. Kupferchlorid kochen, wodurch es eine schwarzbraune Farbe annimmt. Der Firniß setzt sich zusammen aus 40 Thln. Pech oder Asphalt, 28 Thln. rectificirtem Terpentinöl, 2 Thln. Anilinviolett und 24 Thln. Schweröl-Rückstand.

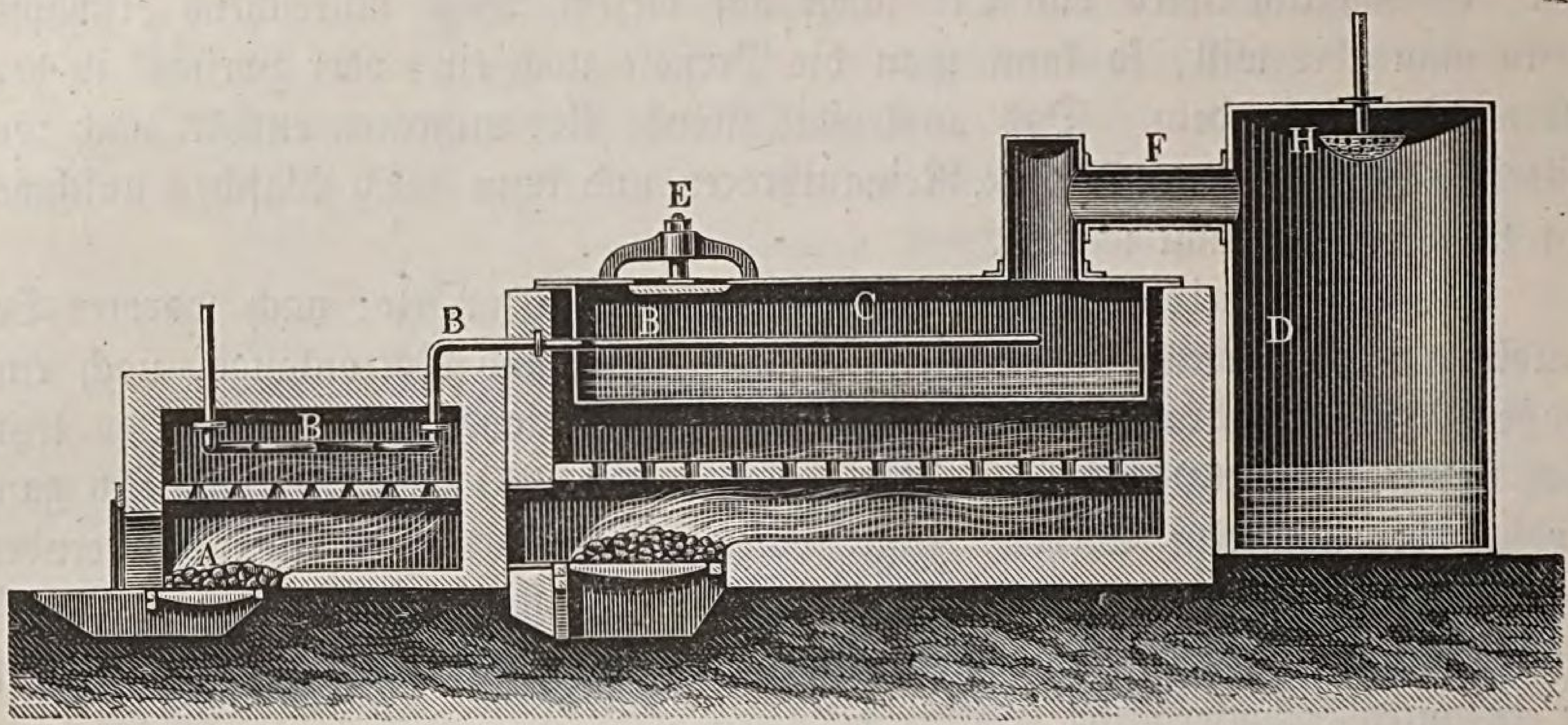
Das selbst möglichst gereinigte Anthracen muß, ehe es von dem Alizarinfabrikanten in Anthrachinon verwandelt werden kann, noch in passender Weise mechanisch vorbereitet werden, was durch bloßes Mahlen nicht geschehen kann, um es fein genug zu zertheilen und den Angriff des Oxydationsmittels zu erleichtern. Zu diesem Zwecke wird es gewöhnlich sublimirt und mit Wasser in höchst fein vertheilter Form niedergeschlagen. Die Sublimation geschieht stets mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf, in einem Apparate, welcher durch die Figuren 28 und 29 (a. f. S.) versinnlicht ist[2]). Das Anthracen befindet sich in einer flachen Pfanne *C* aus Kesselblech, welche von unten erhitzt wird, so daß das Anthracen zum Schmelzen kommt und eine Schicht von einigen Centimetern Tiefe annimmt. Durch die Flamme des Herdes *A* wird der in dem Rohre *B* zugeleitete Wasserdampf auf 220 bis 240° erhitzt und strömt durch das abgeflachte, mit vielen Löchern versehene Rohr *B* in das geschmolzene Anthracen ein, welches er rasch zum Sublimiren bringt und durch das weite Abführungsrohr *F* in die gemauerte oder hölzerne Kammer *D* fortreißt. In dieser strömt continuirlich ein durch die Brause *H* in einen feinen Regen zertheilter Wasserstrahl

---

1) Priv. Mitth. 2) Nach Wurtz, Dict. de Chimie, Supplément p. 95.

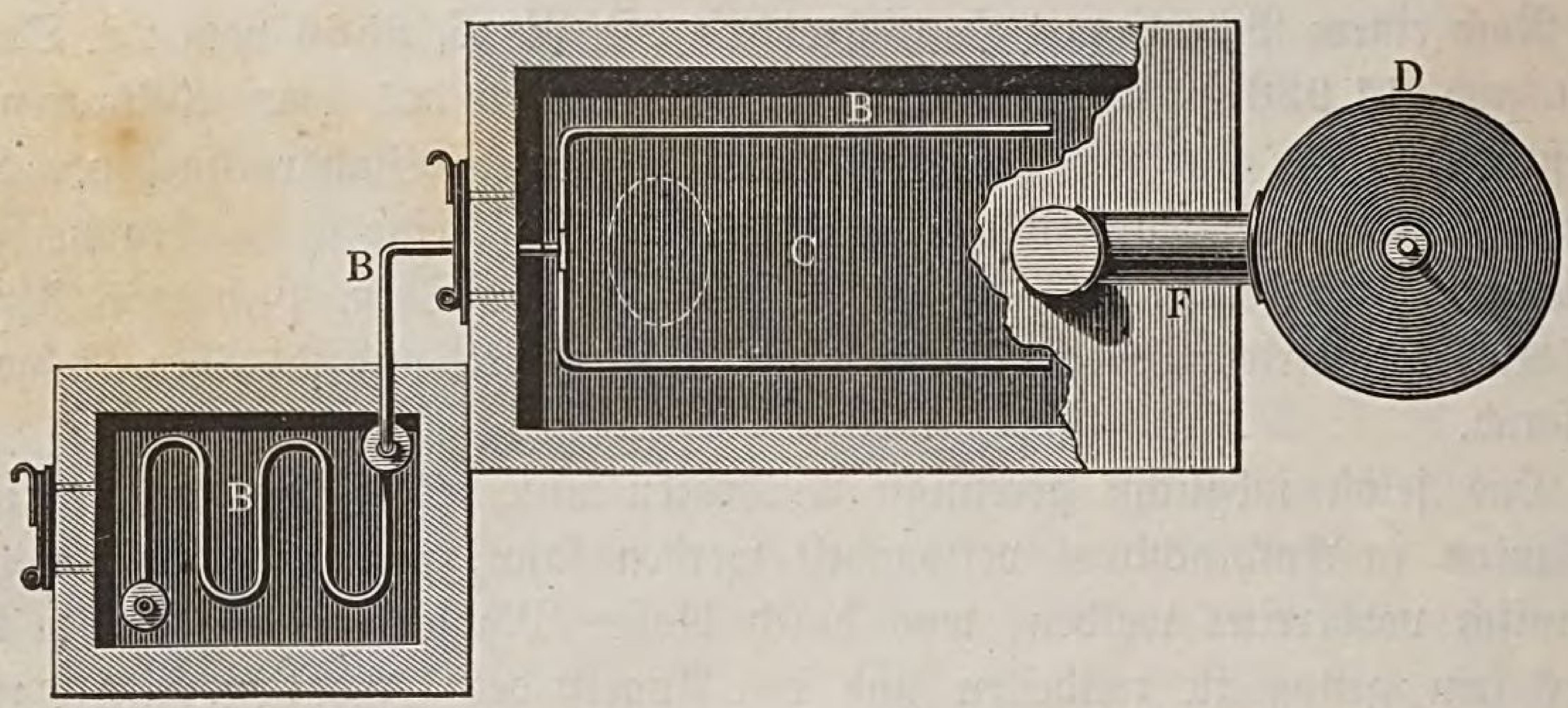
nieder, wodurch der Dampf condensirt und das sublimirte Anthracen plötzlich im Zustande der feinsten Vertheilung niedergeschlagen wird. Das hierdurch erzeugte

Fig. 28.



partielle Vacuum trägt gewiß zur schnelleren Sublimation des Anthracens aus *C* bei. Nach dem Abtropfen kann das jetzt als weiße, feinblätterige Masse er-

Fig. 29.



scheinende Anthracen noch feucht zur Oxydation kommen, nachdem es zur Abscheidung von etwa mit übergerissenen geschmolzenen Theilen ein Sieb passirt hat. Der Verlust bei dieser Operation beträgt nur 2 bis 3 Proc. Nach Wurtz wird dadurch die Stärke des Rohanthracens von 50 auf 62 bis 65 Proc. gebracht; nach Auerbach (S. 11) ist die Wirkung der Sublimation durchaus keine Reinigung, sondern nur eine mechanische Vertheilung. Vermuthlich wirkt die Sublimation bei ärmeren Producten doch reinigend, bei reicheren nur vertheilend.

E. Perret (nach Wurtz l. c.) schlägt vor, das Anthracen auf 250° zu erhitzen und die mit Luft oder Kohlensäure gemischten Dämpfe durch einen Ventilator in Kammern zu treiben, wo sie trocken verdichtet werden. Ein ganz ähnliches Verfahren giebt Schuller [1]) an. Dies scheint nicht so rationell, wie die nasse Verdichtung.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 548.

Nach glaubwürdigen Angaben kann man annehmen, daß in Deutschland jetzt (1880) jährlich ca. 1400 t Rein-Anthracen von den Alizarinfabrikanten verbraucht werden. Hiervon liefern die deutschen Theerdestillationen ungefähr 200 t; der Rest kommt wesentlich aus England.

Die Preisschwankungen des Anthracens sind enorm gewesen. Perkin[1]) bezahlte für das englische Pfund (453 g) 1870/71 $1^1/_2$ Sh., 1872 $1^1/_2$ bis 5 Sh., sogar $5^1/_2$ Sh. Der jetzige (1880) Werth ist etwa 7 Mk. pro Kilogramm.

Eigenschaften und Analyse des Anthracens.

Das Rohanthracen ist, wenn nicht sublimirt, was gewöhnlich erst in den Farbenfabriken geschieht, eine braungrüne zerreibliche Masse, welche immer noch die meisten auf S. 153 angeführten Stoffe enthält. Bei dem hohen Werthe des Anthracens und bei dem außerordentlich wechselnden Gehalte des Rohproductes an Reinanthracen ist es selbstverständlich von großer Wichtigkeit, brauchbare Methoden für dessen Bestimmung zu haben. Früher begnügte man sich mit Auswaschungsmethoden, welche jedoch ihrem Zwecke so unvollkommen entsprachen, daß sie fast allgemein durch die, freilich ziemliche Geschicklichkeit in der Manipulation voraussetzende, Luck'sche Methode (s. u.) verdrängt worden sind. Da dies noch nicht ganz der Fall ist, müssen auch die älteren Methoden hier noch beschrieben werden.

Die Auswaschungsmethoden verfolgen sämmtlich den Zweck, durch geeignete Lösungsmittel die fremden Bestandtheile zu entfernen und reines Anthracen zurückzulassen. Es liegt auf der Hand, daß dieses nicht mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann; einerseits sind die Verunreinigungen nie ganz löslich in den angewendeten Mitteln, zuweilen sogar noch schwerer löslich als das Anthracen selbst; zweitens lösen sich bei gründlicher Behandlung auch merkliche Mengen von Anthracen mit auf. Verschiedene Lösungsmittel geben schon aus diesem Grunde ganz abweichende Resultate; aber wenn auch davon nicht die Rede ist, daß man durch diese Methoden wirklich den Gehalt an Reinanthracen erfährt, so ergiebt doch jede Methode für sich ziemlich untereinander übereinstimmende Resultate, freilich nur unter der Voraussetzung, daß absolut dieselben Versuchsbedingungen eingehalten werden, über welche der Käufer und Verkäufer sich mit einander verständigen müssen. In dem Kaufcontracte muß nicht nur die Art des Lösungsmittels (z. B. Schwefelkohlenstoff oder Alkohol), die Menge desselben und bei Alkohol das specifische Gewicht stipulirt sein, sondern die Art und Weise der Manipulation muß genau beschrieben werden. Wenn es sich z. B. um ein öliges Product handelt, so wird man einen höheren Werth finden, wenn die Probe vor der Analyse ausgepreßt wird, weil das nicht ausgepreßte Oel die Auflösungsfähigkeit des anzuwendenden Mittels für Anthracen erhöht.

Folgendes sind die einzelnen in der Praxis angewendeten Methoden:

1. Alkoholprobe (englische). Von dem im Mörser gut zerriebenen Muster

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1879, 1068.

werden 20 g abgewogen und mit 150 g Alkohol von der im Contract stipulirten Stärke (gewöhnlich 0,825 specif. Gew.) gut umgerührt; das Becherglas wird mit einem Uhrglase bedeckt, allmälig bis zum Sieden erhitzt und dann durch Einstellen in Wasser von 15,5° abgekühlt. Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit durch ein Filter decantirt und das Ungelöste allmälig mit Alkohol von derselben Stärke wie vorher und bei einer Temperatur von 15,5° ausgewaschen, bis Filtrat und Waschflüssigkeit zusammen 400 ccm betragen. Wenn am Boden des Becherglases sich deutlich wahrnehmbarer Sand befindet, so hält man diesen zurück; das Uebrige wird in ein Wiegeglas gebracht, bei 100° im Wasserbade getrocknet und gewogen. Sein Gewicht, mit 5 multiplicirt, wird als Procentigkeit des Anthracens angenommen.

Nach Auerbach (a. a. O. S. 11) erhitzt man 20 g Anthracen mit 100 ccm Alkohol von 98° und wäscht, bis das Volumen 300 ccm beträgt.

Um das sogenannte Reinanthracen dieser Probe auf fremde unlösliche Körper zu prüfen, werden zuweilen 5 g mit so viel Alkohol gekocht, bis alles Anthracen gelöst ist, und die Flüssigkeit siedend heiß abfiltrirt. Der Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgewaschen und der in dieser Flüssigkeit unlösliche Theil, welcher, wenn er mehr als 1 Proc. beträgt, als verfälschender Zusatz zu betrachten ist, von dem vorher erhaltenen Procentsatz abgezogen.

Jedenfalls wird der Schmelzpunkt des sogenannten Reinanthracens untersucht. Hierzu wird in England dasselbe in ein fein ausgezogenes Glasröhrchen gebracht, in welchem es eine Länge von ungefähr 25 mm einnimmt; dieses wird durch ein Stückchen Gummischlauch an ein gutes Thermometer befestigt und mit diesem in ein Paraffinbad eingesenkt, welches langsam erhitzt wird. Der Punkt, bei welchem der erste Tropfen herabrinnt, wird als Schmelzpunkt genommen. Nach vollständiger Verflüssigung wird die Lampe entfernt und die Temperatur beobachtet, bei welcher wieder Erstarrung eintritt; das Mittel zwischen diesem und dem vorhin gefundenen Punkte wird als mittlerer Schmelzpunkt bezeichnet und sollte nicht unter 190° sein.

Zuweilen wird folgendes Verfahren eingeschlagen. Man nimmt 190° C. (oder eine andere Temperatur) als Normalschmelzpunkt an und bestimmt nun, wie viel Substanz von diesem Schmelzpunkt mit einer unbestimmten Menge Alkohol, stets von dem gleichen specifischen Gewicht (meist 0,825) erhalten wird. Man behandelt eine Probe, wie oben angegeben, und bestimmt den Schmelzpunkt. Wenn dieser 190° ist, so ist alles in Ordnung; wenn darüber, so macht man eine neue Probe mit weniger Alkohol, wenn darunter, mit mehr Alkohol. Wenn z. B. Probe Nr. 1 mit 150 ccm Alkohol gekocht und auf 400 ccm gewaschen worden ist und dann 40 Proc. vom Schmelzpunkt 195° gegeben hat, so kocht man Probe Nr. 2 mit nur 100 ccm Alkohol und wäscht auf 300 ccm; dies giebt mehr, sage 49 Proc. vom niedrigeren Schmelzpunkt, etwa 188°. Man findet dann die bei 190° schmelzende Menge durch die Proportion:

$$195 - 188 : 49 - 40 = 195 - 190 : x,$$

wo x den zu der niedrigen Procentigkeit zu addirenden Betrag bedeutet. Beim Ausrechnen ergiebt sich:

$$x = \frac{9 \times 5}{7} = 6{,}4,$$

also enthält das Muster 40 + 6,4 = 46,4 bei 190° schmelzende Substanz.

Die Alkoholmethode ist schon principiell ungenau, denn der Alkohol löst stets etwas Anthracen, während er das Chrysen nicht entfernt. Diese beiden entgegengesetzten Fehler können sich zufällig einmal compensiren, meist jedoch gewiß nicht, und kann deshalb diese Methode keinesfalls als irgend genau bezeichnet werden.

2. Schwefelkohlenstoffmethode. In England werden 10 g des gut gemischten Musters in einer Flasche mit Glasstopfen mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und eine Stunde bei 15,5° stehen gelassen. Man bringt das Ungelöste auf ein Filter, wäscht die Flasche mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff nach, läßt aber etwelchen Sand zurück. Nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit wird das Filter sanft, aber schnell, mit den Fingern und dann zwischen Löschpapier in einer starken Presse ausgepreßt. Das Unlösliche wird auf ein Uhrglas gebracht, eine Stunde bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht mit 10 multiplicirt giebt die Grädigkeit an. Der „mittlere" Schmelzpunkt der Substanz sollte 212 bis 214° nicht übersteigen.

Déhaynin erhitzt 20 g Anthracen mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff 20 Minuten unter fortwährendem Schütteln, läßt auf 15° abkühlen, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit so viel Schwefelkohlenstoff aus, daß das Ganze 100 ccm beträgt. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und als reines Anthracen angenommen.

Perkin reibt 50 g Anthracen mit 10 Maßunzen (= 280 ccm) Petroleumäther vom specifischen Gewicht 0,740 an, colirt durch Leinwand und wäscht das Gefäß und den Rückstand mit weiteren 20 Unzen (= 560 ccm) aus. Das Filter wird erst mit der Hand, dann in einem Schraubstock ausgepreßt. Der Rückstand wird gepulvert, in eine etwa 6 bis 7 Unzen (168 bis 196 ccm) fassende Flasche gebracht und 2 bis 3 Minuten mit 5 Unzen (= 140 ccm) Schwefelkohlenstoff stark geschüttelt. Hierauf bringt man ihn auf ein gewogenes Filter, preßt zwischen Filtrirpapier, trocknet und wägt das Reinanthracen. Dieses soll einen „mittleren" Schmelzpunkt von nicht unter 200° und nicht über 212° zeigen.

Die Methode mit Schwefelkohlenstoff oder mit diesem und Petroleumäther hat sich lange im Gebrauch erhalten, obwohl sie vielleicht noch weniger brauchbar als die mit Alkohol ist. Chrysen löst sich nur höchst wenig in Schwefelkohlenstoff und man kann daher bei diesem Verfahren ein Product erhalten, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigt und doch kein Anthracen ist. Außerdem löst der Schwefelkohlenstoff 2 Proc. Anthracen, und es werden in Folge seiner schnellen Verdampfung je nach der Art des Arbeitens von verschiedenen Chemikern ganz variirende Resultate erhalten, nämlich Abweichungen von 4 bis 6 Proc.; solche von 2 bis 3 Proc. sind bei dieser, wie auch der Alkoholmethode, ganz gewöhnlich.

Ein Vergleich zwischen den Resultaten der Alkohol- und der Schwefelkohlenstoffmethode zeigt, daß diese beiden keineswegs in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Bei geringer Waare giebt die Alkoholprobe viermal so viel als die Schwefelkohlenstoffmethode; dann nähern sich die Resultate einander immer mehr, und bei den höchsten Graden kehrt sich das Verhältniß um. Auch

die Schmelzpunkte zeigen höchst beträchtliche Verschiedenheiten. Dies geht aus folgender Tabelle von Versmann über 30 Duplicat-Analysen nach beiden Methoden hervor:

Alkoholmethode		Schwefelkohlenstoffmethode	
Proc.	Schmelzpunkt	Proc.	Schmelzpunkt
20	154°	5	212°
20	184	5	204
22	165	5	218
25	177	13	209
27	187	18	207
27	183	15	208
28	181	13	209
30	184	10	208
32	184	21	206
35	183	21	209
36	181	18	202
38	180	22	203
41	184	27	208
42	188	28	211
43	191	31	204
44	189	32	207
46	192	31	209
47	188	32	207
50	192	36	207
51	198	42	212
53	194	36	209
54	157	40	204
56	185	40	201
57	189	43	205
58	183	41	201
59	190	42	203
61	198	50	211
64	200	61	208
69	201	64	208
72,5	211	74	213

3. Anthrachinonanalyse. Die Oxydation des Rohanthracens zu Anthrachinon und Bestimmung des Letzteren ist schon von E. Kopp als die einzig zuverlässige Methode zur Analyse des hier in Rede stehenden Productes vorgeschlagen worden. Aber ehe diese Methode aus dem Stadium eines Vorschlages sich zu einer wirklich brauchbaren und zuverlässigen erheben konnte, mußten viele Punkte eingehend untersucht und andere später modificirt werden. Dies ist wesentlich von E. Luck geschehen, und wird deshalb diese Methode mit seinem Namen bezeichnet. Sie ist in Folgendem nach Auerbach (a. a. O. S. 15 ff.) dargestellt.

Luck mußte zuerst bestimmen, ob eine gewogene Menge reinen Anthracens bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon liefert; ob dieses bei längerer Berührung mit Chromsäure nicht in ein höheres Oxydationsproduct übergeht, und wie die regelmäßigen, zufälligen oder absichtlich zugesetzten Begleiter des Anthracens sich bei der Oxydation mit Chromsäure verhalten. Folgendes waren Luck's Resultate:

I. Reines Anthracen liefert, wenn es in Eisessig gelöst und bei der Siedetemperatur mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure behandelt wird, 99,4 Proc. von der theoretisch berechneten Menge Anthrachinon.

II. Reines Anthrachinon, in essigsaurer Lösung mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure zwei Stunden lang gekocht, gab nach der Verdünnung mit Wasser die ursprüngliche Menge des angewendeten Anthrachinons (angewendet 0,447 g, erhalten 0,446 g). Neuere Versuche widerlegen dies jedoch; durch successive Behandlung von Anthrachinon mit immer neuen Mengen von Eisessig und Chromsäure kam man von 1 g 93,2 procentigem Anthrachinon auf 0,576 g. Daher kann das Anthrachinon nicht so widerstandsfähig gegen die oxydirende Wirkung der Chromsäure sein, als Luck es angiebt.

III. Die Begleiter oder Verunreinigungen des Anthracens werden bei hinreichend langer Oxydation mit Chromsäure sämmtlich in Säuren oder Alkalien lösliche Körper verwandelt und können so vom Anthrachinon getrennt werden. Dies gilt für Phenanthren, Chrysen, Paraffin, Brandharze rc.

Luck's Methode in ihrer ursprünglichen Form ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in einer kleinen Kochflasche in 45 ccm siedenden Eisessigs gelöst. Wenn nöthig, wird die Lösung siedend heiß durch ein kleines Filter filtrirt; dann wird eine Lösung von 10 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig in kleinen Mengen zugefügt, jedoch so, daß die Flüssigkeit fortwährend schwach kocht. Man läßt die Chromsäurelösung so lange zufließen, bis eine bestimmte und bleibende grüngelbe Farbe auftritt, oder bis nach längerem Kochen ein Tropfen der Lösung, auf eine blanke Silbermünze gebracht, nach einigen Minuten einen röthlichen Fleck von Silberchromat erzeugt. Die Flüssigkeit wird nun abkühlen gelassen, allmälig mit 150 ccm Wasser verdünnt, nach einigen Stunden filtrirt, das auf dem Filter verbleibende Anthrachinon erst mit Wasser, dann mit heißer, sehr verdünnter Kalilauge und schließlich abermals mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Wiegen wird das Anthrachinon schnell vom Filter entfernt, letzteres wieder gewogen und sein Gewicht von dem ursprünglichen Bruttogewicht abgezogen. Zu dem so erhaltenen Netto-

gewicht wird 0,01 g hinzuaddirt, weil, wenn nach obigen Angaben 50 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser angewendet werden, 10 mg im Filtrate gelöst bleiben. — Die Chromsäure des Handels enthält oft Blei; in diesem Falle muß man das Anthrachinon nach dem Waschen mit Wasser und Alkali mit einer heißen Lösung von essigsaurem Ammoniak behandeln.

Bald stellte es sich heraus, daß man auf diesem Wege noch keine ganz richtigen Resultate erhält. Ein Theil der Verunreinigungen wird doch nicht völlig oxydirt und wird also als Anthrachinon mit bestimmt. Luck schrieb deshalb später vor, das erhaltene Anthrachinon noch mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu behandeln. Man spült das mit Alkali gewaschene Anthrachinon in ein kleines Becherglas oder eine Schale, macht schwach alkalisch, erhitzt zum schwachen Kochen und setzt eine Lösung von übermangansaurem Kali nach und nach zu, bis dieselbe nicht mehr reducirt wird und anstatt der grünen Farbe eine schwach rothe auftritt. Man fügt nun ein wenig Oxalsäure und Schwefelsäure zu, um den Ueberschuß an übermangansaurem Kali zu reduciren und das gebildete Mangansuperoxyd zu lösen. Man filtrirt nun durch dasselbe Filter, wäscht völlig neutral, dann mit verdünnter Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt wie oben. Luck giebt an, daß gewöhnlich 10 g Chromsäure genügend sind, in manchen Fällen jedoch 15 g zur vollständigen Oxydation gebraucht werden. Nach Auerbach führt diese Unbestimmtheit oft zu fatalen Resultaten. So wurde z. B. ein Rohanthracen in vier Analysen mit 10 g Chromsäure oxydirt und jedesmal = 26 Proc. bestimmt, während sechs Analysen mit Anwendung von je 15 g Chromsäure nur 23 Proc. ergaben, obwohl in beiden Fällen ein Ueberschuß an Chromsäure vorhanden war. Vermuthlich oxydirt ein geringer Ueberschuß von Chromsäure in Gegenwart von essigsaurem Chromoxyd das Anthracen nicht weiter; man muß dazu einen größeren Ueberschuß an Chromsäure anwenden. Es würde sich daher empfehlen, bei allen Anthracen-Contracten 15 g Chromsäure für 1 g Rohanthracen vorzuschreiben, was in allen Fällen zu genügen scheint. Die Dauer der Oxydation ist von keinem Einfluß; drei bis vier Stunden sind genügend, und sechs bis acht Stunden haben keinen Einfluß auf das Resultat.

Ein Einwand gegen Luck's Methode ist (nach Auerbach) das heiße Filtriren, welches nöthigenfalls vorgenommen werden soll. Organische Körper werden ohnehin während der Oxydation zerstört; unorganische, die ja meist nicht flüchtig sind, z. B. Sand, werden am besten durch Einäschern einer Probe von Rohanthracen bestimmt. Sollen aber die in Eisessig unlöslichen Körper bestimmt werden, so ist es jedenfalls viel richtiger, eine gewogene Menge von Rohanthracen vollständig mit Eisessig zu extrahiren, als das für die Analyse bestimmte Gemisch heiß zu filtriren, wobei ein Theil des Anthracens durch Verdampfen des Eisessigs und Auskrystallisiren im Filter verloren geht.

J. T. Brown[1]) will die Analyse durch Entnahme einer größeren Durchschnittsprobe und andere Vorsichtsmaßregeln genauer machen. Man wiegt 50 g Rohanthracen ab und mißt zugleich 250 ccm Petroleumäther ab. Mit einem

---

[1]) Chem. News 34, 136.

Theile des letzteren reibt man das Anthracen zu einem dünnen Brei an, bringt diesen auf ein tarirtes Filter, aber mit Zurücklassung von Sand ꝛc. im Mörser, und wäscht mit dem übrigen Petroleumäther nach. Das Filter läßt man abtropfen, faltet es zusammen, preßt es zwischen Fließpapier, trocknet es bei 60 bis 80° und wägt. Der Filterinhalt wird zermahlen und ein Gramm davon für die Anthrachinonbestimmung abgewogen. — Dieser Vorschlag ist unbrauchbar, weil die Temperatur, das specifische Gewicht des Petroleumäthers ꝛc. das Resultat wesentlich beeinflussen, und der Petroleumäther gerade die dem Anthracen nahe stehenden Kohlenwasserstoffe nicht entfernt.

Ein weiterer Fehler der Luck'schen Probe ist es, daß auch nach Behandlung mit Chamäleon das Anthrachinon noch nicht rein ist. Es müßte sich sonst unverändert in Schwefelsäure lösen und erst über 200° in Sulfosäure übergehen. Das Luck'sche Chinon wird aber durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure braun oder blau, was die Gegenwart fremder Kohlenwasserstoffe anzeigt; selbst wenn die Schwefelsäure ungefärbt bleibt, erhält man doch eine gefärbte Lösung, wenn man hierauf das Chinon mit verdünnter Natronlauge auskocht. Daher variiren auch die Resultate der Reinigung mit Chamäleon von denjenigen der (jetzt zu beschreibenden) Reinigung mit Schwefelsäure um 1 bis 8 Proc.

Meister, Lucius und Brüning[1]) haben aus diesem Grunde der Analyse die folgende Form gegeben, welche jetzt fast allgemein gebräuchlich ist. 1 g Rohanthracen wird mit 45 g Eisessig in einer Halbliterflasche zum Kochen erhitzt. Während des Kochens setzt man allmälig eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 g Wasser zu. Der Zusatz sollte zwei Stunden dauern und dann noch zwei Stunden länger gekocht werden. Man läßt den Kolben mit Inhalt 12 Stunden stehen, setzt 400 ccm Wasser zu und läßt wieder drei Stunden stehen. Das gebildete Chinon wird auf ein Filter gebracht und gewaschen: erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem etwas alkalischem Wasser, dann mit kochendem reinem Wasser. Der Inhalt des Filters wird in eine kleine Porzellanschale gespült und bei 100° getrocknet. Hierauf setzt man 10 g rauchendes Vitriolöl von 68° B. zu und erhitzt 10 Minuten auf 100° im Wasserbade, oder besser auf 112° im Luftbade. Die so erhaltene Lösung des Chinons wird in eine flache Schale gegossen und zur Absorption von Wasser 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen. Dann setzt man 200 ccm Wasser zu, läßt erkalten, sammelt das ausgeschiedene Chinon auf einem Filter und wäscht es wie oben mit Wasser bis völlig neutral, dann mit heißer verdünnter Natronlauge und schließlich wieder mit heißem Wasser. Dann spült man es mit Wasser in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und wägt. Hierauf erhitzt man die Schale, bis das Anthrachinon vollkommen verflüchtigt ist, und wiegt die Schale mit den darin enthaltenen Verunreinigungen zurück. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt das reine Chinon. Eine Correctur für das in der Essigsäure gelöste Chinon ist unter den hier vorgeschriebenen Verhältnissen nicht nöthig oder zulässig. Aus diesem berechnet sich dann das Anthracen wie gewöhnlich, indem 100 Chinon = 85,58 Anthracen ist. Folgende Tabelle wird die Rechnung ersparen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16, 61.

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0,86	35	29,95	68	58,21
2	1,71	36	30,81	69	59,06
3	2,56	37	31,66	70	59,91
4	3,42	38	32,53	71	60,77
5	4,28	39	33,38	72	61,62
6	5,14	40	34,23	73	62,47
7	5,99	41	35,09	74	63,33
8	6,86	42	35,94	75	64,19
9	7,71	43	36,79	76	65,05
10	8,56	44	37,65	77	65,90
11	9,42	45	38,51	78	66,77
12	10,27	46	39,37	79	67,62
13	11,16	47	40,22	80	68,46
14	11,98	48	41,09	81	69,32
15	12,84	49	41,94	82	70,17
16	13,70	50	42,79	83	71,02
17	14,55	51	43,65	84	71,88
18	15,42	52	44,50	85	72,74
19	16,27	53	45,35	86	73,60
20	17,12	54	46,21	87	74,45
21	17,98	55	47,07	88	76,32
22	18,83	56	47,93	89	76,17
23	19,68	57	48,78	90	77,02
24	20,54	58	49,65	91	77,88
25	21,40	59	50,50	92	78,73
26	22,26	60	51,35	93	79,58
27	23,11	61	52,21	94	80,44
28	23,98	62	53,06	95	81,30
29	24,83	63	53,91	96	82,16
30	25,67	64	54,77	97	83,01
31	26,53	65	55,63	98	83,87
32	27,38	66	56,49	99	84,73
33	28,23	67	57,34	100	85,58
34	29,09				

Nach den Untersuchungen von F. H. Davis und Lucas[1]) stimmt das Resultat der Luck'schen Methode durchaus nicht mit dem der Schwefelkohlenstoff-

[1]) Chem. News **29**, 169; **30**, 190; **31**, 209.

probe; letztere giebt meist erheblich zu viel, doch erhielt Davis z. B. aus demselben Muster mit Alkohol von 0,825 34,645 Proc. (Schmelzpunkt 187,5°), mit Schwefelkohlenstoff 23,250 Proc. (Schmelzpunkt 198,2°), mit der Luck'schen Methode 28,358 Proc. Lucas fand mit der Schwefelkohlenstoffmethode in drei Fällen 0,4 bis 2,7 Proc. zu wenig, in 17 Fällen 2,5 bis 23,78 Proc. zu viel. Uebrigens konnte er Luck's Angaben dahin bestätigen, daß alle neben dem Anthracen vorkommenden Substanzen durch die Behandlung mit Chromsäure in Substanzen umgewandelt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind.

G. Schultz[1]) macht darauf aufmerksam, daß die Luck'sche Methode insofern ein zu ungünstiges Resultat ergebe, als bei ihr das Methylanthracen durch die Chromsäure in lösliche Anthrachinoncarbonsäure oxydirt und so entfernt wird, während doch in der Fabrik aus dem Methylanthracen ein Chinon und aus diesem Methylalizarin entsteht, das ein eben so guter Farbstoff wie das Alizarin ist. Uebrigens ist im käuflichen Alizarin Methylalizarin noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden.

Holland[2]) wendet gegen die von Meister, Lucius und Brüning gegebene Vorschrift (Höchster Methode) ein, daß 1. die 55 ccm Eisessig, trotz der Verdünnung mit 400 ccm Wasser, immer etwas Chinon in Lösung halten, nämlich im Durchschnitt 0,0023 g; 2. daß kochendes Wasser ein wenig Chinon löse, nämlich bei Anwendung von 500 ccm 0,0019 g; 3. daß bei dem zweimaligen Abspülen vom Filter ein kleiner Verlust unvermeidlich ist, den er auf 0,0020 g schätzt. Dies macht bei sorgfältigster Ausführung 0,0065 Chinon = 0,0055 Anthracen, und diese Menge sollte man stets zu der gefundenen zuaddiren. (Nach der mir von competentester Seite gegebenen Auskunft sind die Holland'schen Correctionen unzulässig, weil das nach der Höchster Methode erhaltene Anthrachinon selbst nicht ganz rein ist, vielmehr etwas Methylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäure und Paraffin enthält, welcher Fehler leicht 1 Proc. und darüber nach der entgegengesetzten Richtung wie die Holland'sche Correction betragen kann.)

Nach einer Mittheilung von H. Schwarz in Wagner's Jahresbericht für 1877, S. 921, sei die beste Probe des Rohanthracens die, daß man es mit einer kaltgesättigten Lösung von Anthracen in Eisessig auswasche. Diese Probe scheint nirgends im Gebrauch zu sein.

Hieran schließe sich die Erwähnung einer Methode zur Ermittelung der Menge von Anthracen im Theer, obwohl dieselbe nicht großes Zutrauen für ihre Genauigkeit erweckt. C. Nicol[3]) destillirt 20 g Theer und fängt die Dämpfe in einer U-förmigen Vorlage auf, welche durch ein Paraffinbad auf 200° erhalten wird. Hier gehen die leichter flüchtigen Oele fort, während Anthracen etc. zurückbleiben. Da ein wenig davon auch im Retortenhalse zurückbleibt, so schneidet man diesen ab, zerstört das Glas und setzt es zu dem Destillat in der Vorlage. Dieses wird nun in Eisessig gelöst und nach Luck's Methode bestimmt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1051. [2]) Gedrucktes Circular, datirt Manchester, Februar 1879. [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, 318.

Siebentes Capitel.

Das Schweröl.

Wir behandeln in diesem Capitel die Verwendung resp. weitere Verarbeitung derjenigen Theerdestillate, welche zwischen dem „Carbolöl“, also dem hauptsächlich Phenol und Naphtalin liefernden Theile, und dem Anthracenöle in der Mitte stehen. In erster Linie gehört hierher also die von 240° bis etwa 270° übergehende Fraction von der ersten Destillation des Theeres; hierzu kommt aber nun von beiden Seiten her dasjenige, was bei der Verarbeitung der früheren und späteren Fractionen auf Phenol, Naphtalin und Anthracen in Abgang kommt. Alles, was man zu nichts Anderem gebrauchen kann, wird in das Reservoir für Schweröl gegossen.

Zur Aufbewahrung der großen Mengen von Schweröl, welche sich in den Fabriken oft ansammeln, müssen entsprechend große Behälter vorhanden sein, welche nicht bedeckt zu sein brauchen, da das Oel ja nicht leicht flüchtig ist und das Regenwasser auf seiner Oberfläche liegen bleibt, während die Pumpen von unten absaugen. Sicherer gegen Feuersgefahr ist es bei tief liegenden Behältern doch, wenn dieselben geschlossen sind. Zu La Vilette hat man große, stehende Eisencylinder auf hohen Mauerpfeilern, unter welchen, vollständig sichtbar und zugänglich, sich ein Wasserreservoir befindet. Dies gestattet, ein etwaiges Lecken sofort zu bemerken und jedenfalls ein Eindringen des Oeles in das Erdreich zu verhüten. Wo es hierauf nicht so strict ankommt, wird man meist die Oelbehälter ganz oder theilweise in den Boden versenken. Eisen (Kesselblech) ist als Material dem Cementmauerwerk vorzuziehen.

Nach Watson Smith ist es vortheilhaft, ein Dampfrohr im Schwerölbehälter anzubringen, um das oft in großen Mengen auskrystallisirende Naphtalin zum Schmelzen zu bringen, ehe man größere Mengen des Oeles zur Versendung wegpumpt.

Das Schweröl (huile lourde, creosote oil, dead oil) zeigt in frischem Zustande eine hellgelbgrüne Farbe und starke Fluorescenz, welche durch die Einwirkung von Luft und Licht noch zunimmt; nach einiger Zeit wird es viel dunkler, und zwar flaschengrün im reflectirten und dunkelroth im durchfallenden Lichte. Im späteren Stadium der Destillation wird es immer dunkler und seine Consistenz größer. Sein Geruch ist ganz ausnehmend charakteristisch, unangenehm, fast ekelerregend. Es hat nicht nur ölige Consistenz, sondern fühlt sich auch ölig an; bald aber wirken seine Säuren ätzend auf die Haut ein. Es ist stets schwerer als Wasser; die letzten Antheile zeigen etwa 1,070 specif. Gew.

Als Bestandtheile sind im Schweröl nachgewiesen: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren und die dazwischen liegenden Kohlenwasserstoffe; Phenol, Kreosot 2c.; Anilin und sämmtliche andere im zweiten Capitel (S. 67 ff.) beschriebene basische Körper; endlich, vermuthlich als Hauptbestandtheil, sogenannte „indifferente", bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibende Oele. Ueber diese ist, trotzdem doch das Schweröl, wie die Tabellen S. 127 ff. ausweisen, die reichlichste Destillationsfraction des Theers ausmacht, so gut wie nichts bekannt; noch heute gehört die Trennung und Reindarstellung dieser Oele zu den ungelösten Aufgaben der Chemie. Bisher sind nur wenige dieser flüssigen Oele als Naphtalinhydrüre und β-Methylnaphtalin isolirt worden (s. S. 46).

Einen wichtigen Einblick in die Beschaffenheit des Schweröls (dem hier auch noch, wie früher ja allgemein, das Anthracenöl beigesellt ist) gewähren folgende, von Watson Smith[1]) angestellte Versuche mit dem Destillate einer im Großen mit Theer von Lancashire ausgeführten Operation. Hierbei wurde die Probe Nr. 1 genommen, nachdem 150 Gall. herübergekommen waren, Nr. 2 von den nächsten 100 Gall., Nr. 3 von den nächsten 100, Nr. 4 von den ersten rothen (Anthracen-) Oelen, Nr. 5 von den letzten Oelen.

Nr. 1 war von heller Farbe und erstarrte beim Abkühlen fast vollständig durch Ausscheidung von Naphtalin.

Nr. 2. Gelbliches Oel, mit wenig Naphtalinkrystallen.

Nr. 3. Ganz ähnlich.

Nr. 4. Rothes Oel, mit wenig Ausscheidungen.

Nr. 5. Rothes Oel, beim Erkalten erstarrend.

Sie enthielten alle ein wenig Wasser. Von allen wurden Proben destillirt, mit folgenden Resultaten in Procenten, wobei der beigesetzte Buchstabe *N* bedeutet, daß beim Erkalten Naphtalin auskrystallisirt, *O*, daß alles flüssig bleibt, *A*, daß Anthracen auszukrystallisiren beginnt.

---

1) Priv. Mitth.

Temperatur	Nr. 1 Proc.	Nr. 2 Proc.	Nr. 3 Proc.	Nr. 4 Proc.	Nr. 5 Proc.
Bis 180°	1,0	—	6,6	1,0	2,7 *O*
„ 210	6,3 *N*	—	4,7 *N*	2,0	1,1
„ 220	10,0	16,0 *N*	1,6	8,3 *N*	0,7
„ 230	12,0	5,5	7,6	2,0	0,7
„ 240	14,3	13,8	1,8	4,7	0,9
„ 250	13,3	9,8	8,3	— *O*	3,3
„ 255	—	—	—	—	—
„ 260	9,3	4,9 *O*	9,3	9,7	0,7
„ 270	7,0 *O*	8,9	1,6 *O*	12,0 *A*	1,8
„ 280	4,3 *A*	4,9 *A*	8,7	8,7	1,8 *A*
„ 290	3,7	3,5	6,6 *A*	5,4	1,8
„ 300	3,7	3,8	11,3	4,3	5,9
„ 310	3,7	2,1	4,5	3,0	12,0
„ 320	3,7	2,8	1,3	7,3 (320–330)	8,2
„ 330	—	—	—		4,0
„ 335	—	2,8	—		—
„ 340	—	—	—	6,0 (335–350)	—
„ 345	—	2,1	—		—
„ 350	—	—	—		—
„ 360	—	—	1,6	18,0	—
Ueber 360°					
Gelbes Rohanthracen . .	7,1	4,8	18,0	—	34,0
Orange od. rothe Substanz	—	1,8	4,3	5,3	16,0
	99,4	87,5	97,8	97,7	95,6
Zustand des beim Rectificiren zurückgebliebenen Pechs	gut	sehr gut	halb verkokt	hart	fängt an zu verkoken
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
In toto krystallisirendes Naphtalinöl	65,2	45,1	33,3	15,0	0
Nicht krystallisirende Oele .	7,0	13,8	10,3	9,7	11,9
Krystallisirend. Anthracenöl	26,2	28,6	47,6	70,0	83,7

Das Schweröl hat bis jetzt hauptsächlich folgende Verwendungen gefunden:

1. Zum Rectificiren, um besser verwerthbare Producte daraus zu erzeugen.
2. Zum Durchleiten durch glühende Röhren, um daraus Leuchtgas und besser verwerthbare Kohlenwasserstoffe zu erhalten.
3. Zur Imprägnirung von Holz, um dasselbe zu conserviren.
4. Zum Weichmachen des harten Pechs.
5. Zur Darstellung von Theerfirniß, präparirtem Theer ꝛc.
6. Zu Schmieröl, theils roh, theils nach gewissen Vorbereitungen; auch zum Anreiben von billigen Erdfarben statt Leinöl.
7. Zum Verbrennen für Heizungszwecke.
8. Zum Verbrennen für Schwärzefabrikation.
9. Zur Beleuchtung.
10. Zum Carburiren von Leuchtgas.
11. Als antiseptisches Mittel.

Von diesen Verwendungen sind diejenigen zum Weichmachen des Pechs und zur Darstellung von Firnissen, präparirtem Theer ꝛc. auf S. 138 und S. 143 besprochen worden. Auch die Verbrennung des Schweröls zu Lampenschwarz (Rußschwarz), welcher an manchen Orten ein großer Theil desselben anheimfällt, braucht hier nur erwähnt zu werden, da sie genau so geschieht, wie es auf S. 76 schon für den Theer selbst beschrieben worden ist. Es werden also hier nur die anderweitigen Verwerthungsarten des Schweröls näher beleuchtet werden.

Rectification (Wiederdestillation) des Schweröls.

Diese Operation wird nur an wenigen Orten (namentlich auch in Schottland) vorgenommen. Sie hat zum Zweck, die im Schweröl stets aufgelöst bleibenden werthvollen Bestandtheile noch so weit als möglich herauszubekommen. Man destillirt es daher in den Theerblasen selbst, und macht ganz dieselben Fractionen wie in diesen; dabei bekommt man wohl kaum erwähnenswerthe Mengen von Leichtöl, aber zuerst etwas Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) und zuletzt etwas breiiges Anthracenöl, welche beide den entsprechenden Fractionen von der ersten Theerdestillation beigefügt und mit diesen verarbeitet werden. Die Mittelfraction, welche jedenfalls die größte ist, verfällt dann den anderen aufgezählten Verwendungen des Schweröls. Ohne Zweifel wird auf diesem Wege das Schweröl am rationellsten verarbeitet; aber die Kosten für Brennmaterial, Unterhalt der Apparate und Arbeitslohn, sowie der unvermeidliche Verlust scheinen an den meisten Orten davon abzuschrecken. Vermuthlich dürfte die Destillation im luftverdünnten Raume auch hier sehr gut am Platze sein.

Noch seltener dürfte es sich bis jetzt lohnen, nach dem Vorschlage einiger Autoren das Schweröl vor der Destillation einer chemischen Reinigung durch Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge zu unterwerfen. Die erstere nimmt zwar die Basen auf, daneben aber noch eine Menge von anderen Bestandtheilen (als Sulfosäuren) und die Basen selbst sind nicht allein nur äußerst schwierig

von einander zu trennen (vgl. S. 70), sondern haben auch gar keine technische Verwendung. Die einzige Basis, von welcher dies nicht gilt, das Anilin, wird unendlich einfacher und billiger aus dem Benzol, als aus dem Schweröl, worin es fertig gebildet, aber in sehr geringer Menge vorhanden ist, dargestellt. — Die Natronlauge würde die Phenole aufnehmen, aber zur Reindarstellung des eigentlichen Phenols (der Carbolsäure) eignet sich viel besser das Carbolöl. Wenn es die Preisverhältnisse gestatten, zieht man die Phenole aus dem Schweröl allerdings durch Natronlauge aus. Man findet auch die Angabe, es sei das so gewaschene Oel von seinem üblen Geruche, der von schwefelhaltigen Körpern herrühre, durch Schütteln mit 4 Proc. seines Gewichtes Eisenvitriol zu befreien.

Bei der Destillation eines mit Säure und Lauge behandelten Schweröls wird man jedenfalls in der ersten Fraction (bis 215 oder 220°) wesentlich nur Naphtalin erhalten und dieses für sich auffangen, ebenso wie die letzte, anthracenhaltige Fraction. Der mittlere Theil wird jetzt tauglich zu Schmieröl, zum Anreiben von Farben, als Beleuchtungsöl (s. u.) sein. Nach Wurtz[1]) soll man folgendermaßen verfahren. Man destillirt das Schweröl aus Kesseln von 1000 bis 2000 l Inhalt und sammelt 1. das Product unter 120°, welches zum Rohbenzol geht; 2. das zwischen 121 bis 190° Uebergehende (?); 3. den Rückstand, welcher zum Theer zurückgeht. Die zweite Fraction wird erst mit Säure behandelt, um Anilin ꝛc. auszuziehen, dann mit Natronlauge, um die Phenole zu entfernen. Den Rückstand kann man zum Schmieren oder zur Imprägnirung von Holz gebrauchen, oder auch zu einem Beleuchtungsöle umwandeln. Zu letzterem Zwecke muß man das Naphtalin entfernen, und behandelt deshalb erst mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure, dann mit Wasser, dann mit 6 Proc. concentrirter Natronlauge, rectificirt das Oel und behandelt es zuletzt mit Eisenvitriol zur Entfernung des üblen Geruches (vgl. oben). Das so gereinigte Product geht als „huile sidérale" in den Handel[2]).

Nach einem Patente von Rohart (D. P. 14 924, vom 29. Jan. 1881) soll man schwere Oele (auch Erdpech, Rohpetroleum etc.) mehrere Stunden mit Kalk in einer Blase erhitzen und dann destilliren.

Zersetzung des Schweröls durch hohe Hitzegrade.

Schon seit langer Zeit sind Versuche, zum Theil mit Erfolg, gemacht worden, um sonst schwer verwerthbare Oelrückstände aller Art in der Weise zu verwenden, daß man sie einer sehr hohen Hitze aussetzt, also z. B. sie durch glühende Röhren leitet. Hierbei war der Hauptzweck meist der, Leuchtgas dabei zu erzeugen, daneben aber auch der, besser verwerthbare Oele, meistens leichtere, zu erhalten.

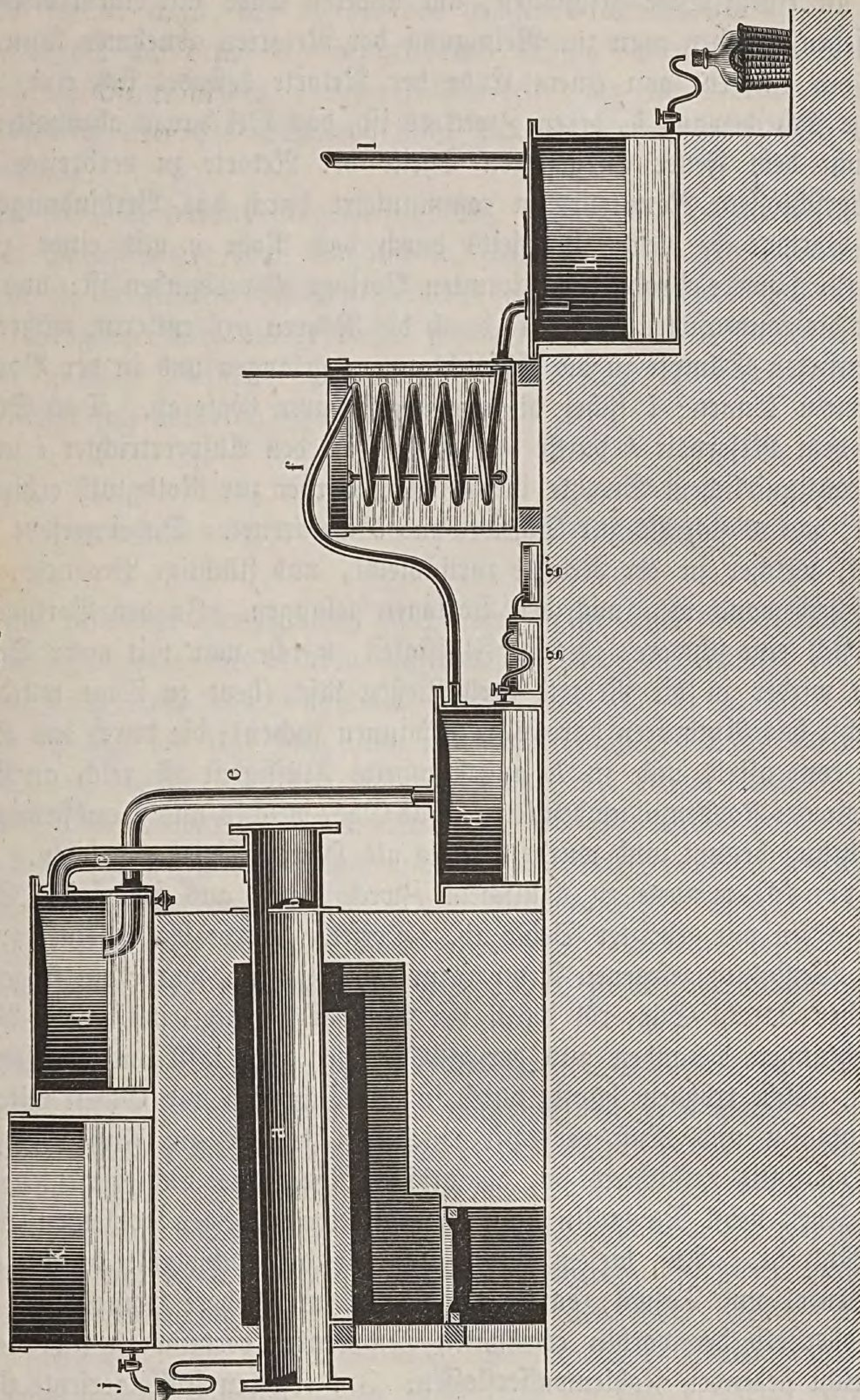
[1]) Matières colorantes p. 33; Diction. de Chimie I, 651.

[2]) Ich habe bei allen meinen Nachforschungen nicht finden können, daß solches „Sideralöl" nach der von Wurtz beschriebenen oder einer ähnlichen Methode aus Steinkohlenschweröl bereitet irgendwo in den Handel kommt. Wenn nicht, wie so oft, geradezu eine Verwechselung mit Braunkohlentheerölen vorliegt, kann man wohl nur annehmen, daß das von Wurtz beschriebene Verfahren früher versuchsweise ausgeführt wurde, aber wieder aufgegeben worden ist. Bei den jetzigen Preisen der Beleuchtungsöle ist es kaum denkbar, daß obige Behandlung rentiren könnte.

Wir haben schon im ersten Capitel gesehen, daß man aus den schweren Petroleum-, Braunkohlentheer- und Holztheer-Rückständen auf diesem Wege sowohl Benzol ꝛc. als auch Anthracen erhalten kann.

Mit der Verwerthung solcher schweren Oele zur Leuchtgasbereitung und daneben zur Darstellung von Beleuchtungsölen haben sich eine Anzahl von Che-

Fig. 30.



mikern beschäftigt, deren Arbeiten hier nur erwähnt werden sollen, zumal da sie meist nur Braunkohlen- oder Torföle bearbeiteten, wie Breitenlohner[1]),

[1]) Dingl. Journ. 167, 378; 175, 392. Wagner's Jahresber. 1863, 691; 1865, 735.

Vohl[1]) (welcher dieses Verfahren für unvortheilhaft hält), Walker u. Smith[2]) u. A. m.

Speciell bezüglich auf den uns hier allein angehenden Fall ist ein 1861 von der Pariser Gasgesellschaft patentirter Apparat[3]), welcher durch Fig. 30 (a. v. S.) erläutert wird. Er besteht aus einer Batterie von gußeisernen cylindrischen Retorten *a*, an einem Ende geschlossen, am anderen Ende mit einem beweglichen Deckel versehen, welchen man zur Reinigung der Retorten abnehmen kann. Ungefähr 30 cm entfernt von einem Ende der Retorte befindet sich eine 20 bis 30 cm hohe Scheidewand *b*, deren Zweck es ist, das Oel davon abzuhalten, sich in dem nicht dem Feuer ausgesetzten Theile der Retorte zu verbreiten. Der dadurch abgeschlossene Retortenraum communicirt durch das Verbindungsrohr *c* mit einer Vorlage *d*, welche ihrerseits durch das Rohr *e* mit einer zweiten, gleichfalls für schwere Producte bestimmten Vorlage *d'* verbunden ist; aus letzterer werden die condensirten Producte durch die Röhren *gg'* entfernt, während die nicht condensirten Dämpfe in die Kühlschlange *f* gelangen und in der Vorlage *h* sich ansammeln können; *l* führt die uncondensirbaren Gase ab. Das Schweröl fließt aus dem Reservoir *k* durch den Hahn *j* in den Absperrtrichter *i* und aus diesem in continuirlichem Strahle in die schon vorher zur Rothgluth erhitzte Retorte *a* ein, wo es sich bis zur Scheidewand *b* ausbreitet. Dabei zersetzt es sich in Graphit, welcher in der Retorte zurückbleibt, und flüchtige Producte, welche über die Scheidewand weg nach den Vorlagen gelangen. In den Vorlagen *d d'* condensirt sich eine schwere, theerige Flüssigkeit, welche man mit mehr Schweröl mischt und wieder in die Retorte zurückfließen läßt (heut zu Tage würde man wohl zunächst das Anthracen daraus zu gewinnen suchen); die durch das Schlangenrohr *f* condensirte und in *h* angesammelte Flüssigkeit ist reich an Benzol, und wird wie ein Rohbenzol umdestillirt. Das Gas, welches aus *l* ausströmt, wird zur Beleuchtung benutzt, und wurde damals als Hauptproduct angesehen.

Behrens[4]) wendete zu ähnlichem Zwecke einen aus feuerfesten Steinen gemauerten Ofen mit geheizter Sohle an. Derselbe wurde bis zu einer zwischen Roth- und Weißgluth gelegenen Temperatur erhitzt; dann wurde ein fingerdicker, continuirlicher Strahl Schweröl durch ein S-Rohr hineingeleitet. Die Verdichtungsvorrichtungen bestanden aus der gewöhnlichen Hydraulik und aus sehr weiten Röhren, welche trotzdem häufig durch in den Dämpfen und Gasen mitgenommenes Naphtalin und Ruß verstopft wurden. In der am Fuße des Ofens liegenden Hydraulik verdichtete sich die größte Menge des nicht zersetzten Oeles, der übrige Theil nebst Naphtalin und den gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen erst im Kühlrohr. Auf diesem Wege lieferten die Schweröle durchschnittlich 2 Proc. Benzol und Toluol, dann etwas Xylol und höhere Homologe. Unterhalb und oberhalb der vorhin erwähnten Temperatur verminderte sich die Ausbeute an leicht siedenden Kohlenwasserstoffen. Im ersteren Falle zersetzte sich nur

---

[1]) Dingl. Journ. **177**, 58; Wagner's Jahresber. 1865, 726. [2]) Wagner's Jahresber. 1867, 762. [3]) Technologiste 1861, 145; Wagner's Jahresber. 1862, 677; Girard et de Laire, Dérivés de la houille, p. 20. [4]) Dingl. Journ. **208**, 361; Wagner's Jahresber. 1873, 763.

ein geringes Quantum Schweröl[1]); im letzteren verwandelte das Benzol sich in Naphtalin. Am entferntesten Punkte der Kühlvorrichtung verdichtete sich ein Gemenge von Naphtalin, Benzol und Toluol. Auf der Sohle des Ofens bleibt Graphit zurück, welchen man in großen Stücken erhalten kann, und welcher ein werthvolles Mittel zur Hervorbringung höherer Temperaturen darstellt.

Es scheint nicht, als ob bei den jetzigen Preisverhältnissen die Zersetzung des Schweröls auf dem eben beschriebenen Wege lohnend wäre; es kann dies wohl jedenfalls nur in den wenigen Fällen sein, wo eine Gasfabrik ihren Theer selbst destillirt und das Schweröl nicht gut verwerthen kann, also lieber Gas daraus macht.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man nach J. Young die schweren Oele der Paraffinreihe (von Boghead 2c.) dadurch in leichtere verwandeln kann, daß man sie in starken Eisenkesseln unter einem Druck von $1^1/_2$ Atmosphären erhitzt. Möglicherweise würde dieses Verfahren auch bei schweren Steinkohlentheerölen günstige Resultate haben; über die Kosten der Operation, die Ausbeute 2c. läßt sich natürlich jetzt nichts sagen.

Verwendung der Schweröle als Schmiermittel.

Eine rationelle Verwendung zu diesem Zwecke kann nur stattfinden, wenn die Säuren (Phenole) des Theers entfernt sind, da diese geradezu frictionsbefördernd wirken. Auch das Naphtalin wirkt kaum günstig in dieser Beziehung. Dagegen ist das bis jetzt noch nicht näher untersuchte Gemisch von nicht erstarrenden Oelen, welche vor dem Anthracen und mit diesem kommen, allerdings geeignet zur Verwendung als Schmiermittel, wenigstens nach passender Behandlung. Eine große Zukunft kann man den Theerölen in dieser Beziehung nicht versprechen; die schweren Paraffin- und Petroleumöle einerseits, das Harzöl andererseits sind weit bessere Schmiermittel und können zu so billigem Preise geliefert werden, daß man es kaum nöthig hat, zu den Steinkohlentheerölen zu greifen.

Um diese Oele zu einigermaßen brauchbaren Schmierölen zu machen, müssen die Phenole entfernt werden, was natürlich von selbst geschieht, wenn man sie nach den obigen Vorschriften (S. 177) mit Alkalien und Säuren behandelt. Dies ist aber eben meist zu theuer, und die Wagenschmierfabrikanten begnügen sich daher mit einer Behandlung mit Kalk, ähnlich wie beim Harzöl, mit welchem wohl diese Oele meist gemischt werden. Folgende Vorschrift findet sich in Thenius' Verwerthung des Steinkohlentheers (S. 82). Man stellt zunächst zwei Ansätze her. Zu dem ersten trägt man in einem Destillationsapparate in 50 kg rohes Harzöl allmälig 25 kg Kalkhydrat ein und erwärmt unter Umrühren bis zur vollständigen Lösung, dann noch eine Stunde lang unter Condensa-

[1]) Hiernach können die oben beschriebenen, von der Pariser Gasgesellschaft angewendeten gußeisernen Retorten nur kurze Zeit halten, weil sie zu hoch erhitzt werden müssen.

tion der Dämpfe, läßt absitzen und das Klare ablaufen. Für den zweiten Ansatz trägt man in einem offenen Kessel 75 kg trockenes Kalkhydrat in ein Gemisch von 25 kg Harzöl und 25 kg schweres kreosotfreies Steinkohlentheeröl ein, erwärmt unter Umrühren, bis die Masse ganz homogen ist, und läßt unter Umrühren erkalten. Von jedem dieser Ansätze nimmt man 25 kg, vermischt dieselben in einem Kessel gleichmäßig und setzt unter folgendem Umrühren einen dritten Ansatz hinzu, bereitet aus 10 kg geschmolzenem Ozokerit, dem 25 kg schweres kreosotfreies Steinkohlentheeröl und 25 kg schweres Harzöl beigemengt sind. Diese Masse wird erst hinzugegeben, nachdem sie etwas erkaltet ist, aber nicht so weit, daß sie zu erstarren anfinge. Um die Masse gelb zu färben, rührt man noch warm einige Kilogramm Curcuma ein; schwarzblau färbt man mit Kienruß, der mit Harzöl abgerieben ist.

Thenius beschreibt auch (a. a. O. S. 81) ein anderes Wagenfett, bestehend aus einer Mischung von Talg-Sodaseife, Fischthran-Kaliseife und Steinkohlentheeröl.

Dumoulin und Coutelle wollen Maschinenschmieröl darstellen, indem sie 100 kg Kreosotöl, 50 l Wasser, 1 kg Chlorkalk, 1 kg Soda und 0,5 kg Braunstein mischen, gut durcharbeiten, 24 Stunden absitzen lassen, das Klare vom Bodensatz und Wasser decantiren, durch Destilliren reinigen und je 100 kg des so gereinigten Oeles mit 25 kg Harzöl mischen; durch diese Vermischung soll der „gummige“ Theil der Oele entfernt und dieselben geruchlos gemacht werden. Man könne auch das Oel destilliren, ehe man die Ingredientien zusetze.

Die Verbrennung des Schweröls für Heizungszwecke.

Diese Operation wird zuweilen da vorgenommen, wo eben das Schweröl sich nicht anders verwenden läßt. So sah ich z. B. in einer der größten englischen Fabriken das Schweröl zur Heizung der Theerblasen selbst verwendet. Der hierzu dienende einfache Apparat wird durch die Figuren 31 und 32 veranschaulicht. Es bedeutet hier *a* einen eisernen Behälter für Schweröl, in welchen das letztere durch den Hahn *b* einläuft, welchen man am besten mit einem Schwimmer zur automatischen Regulirung verbindet, so daß das Gefäß stets auf demselben Niveau gefüllt bleibt und das Oel in ganz gleichbleibendem Strahle unten durch das gleichfalls mit Hahn versehene Rohr *c* abläuft. Es läuft in offenem Strahle (damit man etwaige Verstopfungen ꝛc. sofort bemerken kann) in den Trichter *d* und aus diesem in ein horizontales Eisenrohr, welches sich im Innern des Verbrennungsraumes bei *g* öffnet. Im Centrum des Oelrohrs liegt ein Dampfrohr *f*, welches zuerst als Schlange *e* durch das Oelgefäß *a* hindurchgeht und dessen Inhalt stets flüssig erhält; ein Hahn gestattet genaue Regulirung des Dampfstrahles. Der letztere, indem er im Centrum des Oelrohrs ausströmt, zerstäubt das ausfließende Oel in die feinsten Tröpfchen, und reißt zugleich durch den offenen Raum *h* um das Rohr *g* herum die zur Verbrennung nöthige Luft mit in den Ofen hinein, da er ja injectorartig wirken muß. Hierdurch werden die Oeltröpfchen in die innigste Mischung mit Luft gebracht und fast momentan verbrannt; ein wenig fällt jedoch

auf die den Boden bedeckende Platte *i*, wo es in Kokes übergeht, der von Zeit zu Zeit durch *k* ausgeräumt wird.

Fig. 31.

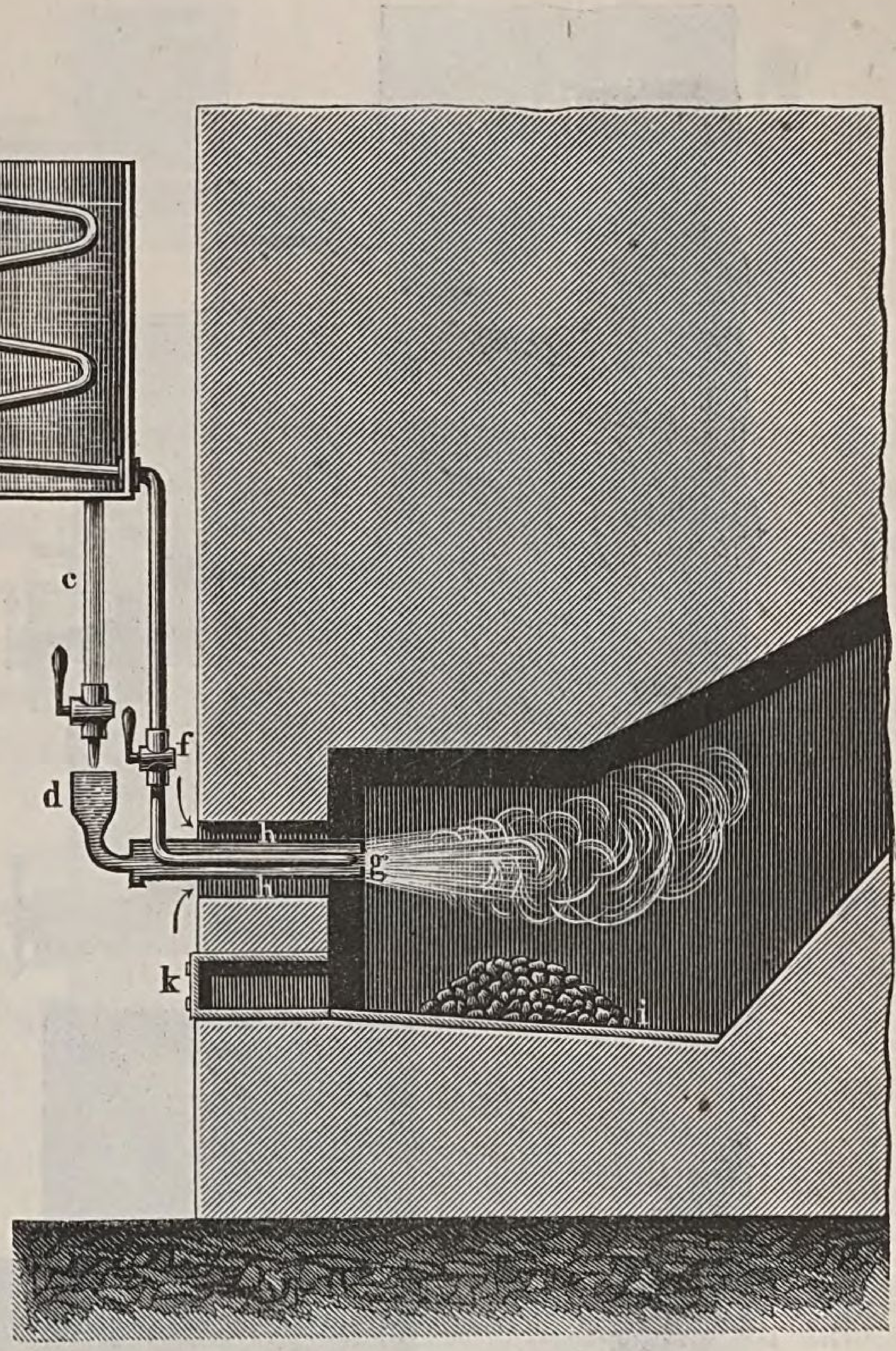
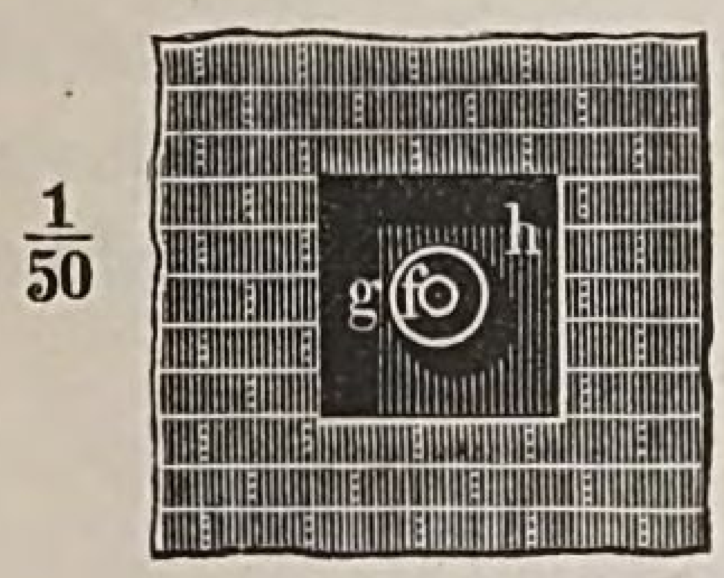


Fig. 32.



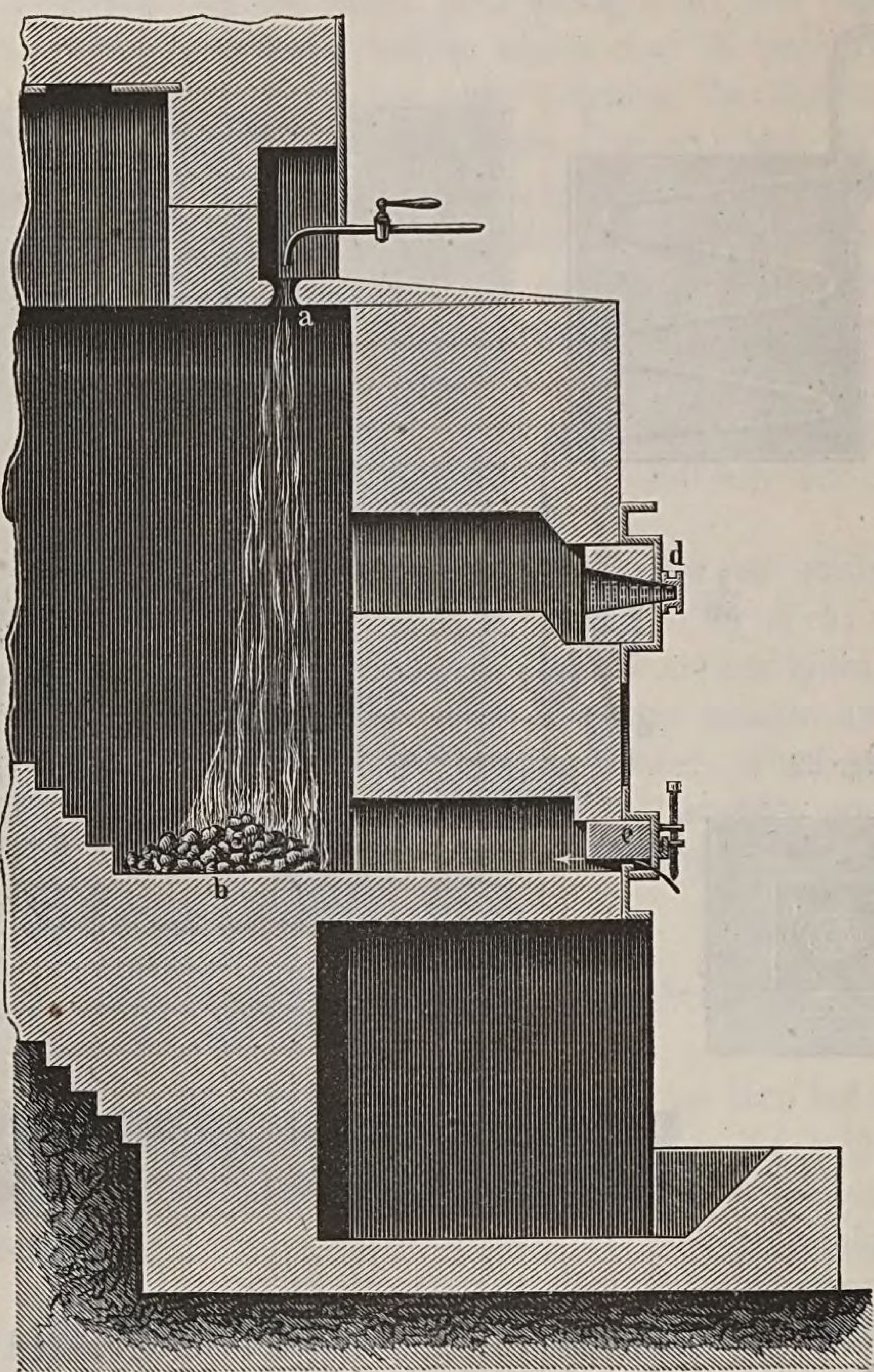
Eine Verbrennungsvorrichtung ohne Dampfstrahl nach Liegel (ursprünglich für Heizung von Gasretorten mit Theer bestimmt)[1]) ist in Fig. 33 (a. f. S.) dargestellt. Der Theer tropft durch die Oeffnung *a* (3 cm weit) auf die 1,60 m darunter befindliche Platte *b*, welche sich durch die Vorderwand fortsetzt und dort durch eine kleine Thür *c* geschlossen ist. In dieser ist ein auf seiner Gleitfläche sich luftdicht bewegender Schieber angebracht, welcher durch eine Schraube regulirt werden kann, und unter welchem die Luft zur Verbrennung einströmt. Diese trifft zuerst auf die sich auf *b* ansammelnde Lage von glühendem Theerkoke, welcher dadurch zu hellgrauer Asche verbrannt wird. Der Theer kommt zum Theil schon durch die strahlende Hitze der Feuerungswände zur Verbrennung; der größere Theil fällt auf den auf der Sohle brennenden Theerkoke, breitet sich aus und trifft dort mit der durch den Thürschlitz einströmenden Luft zusammen. Das

---

[1]) Nach Schilling, Handbuch der Gasbeleuchtung, 3. Aufl. S. 325.

Auflockern des Theerkoke und das Herausschaffen der Asche geschieht durch die kleine Thür *c*, welche etwa alle halbe Stunde geöffnet werden muß. Eine zweite

Fig. 33.



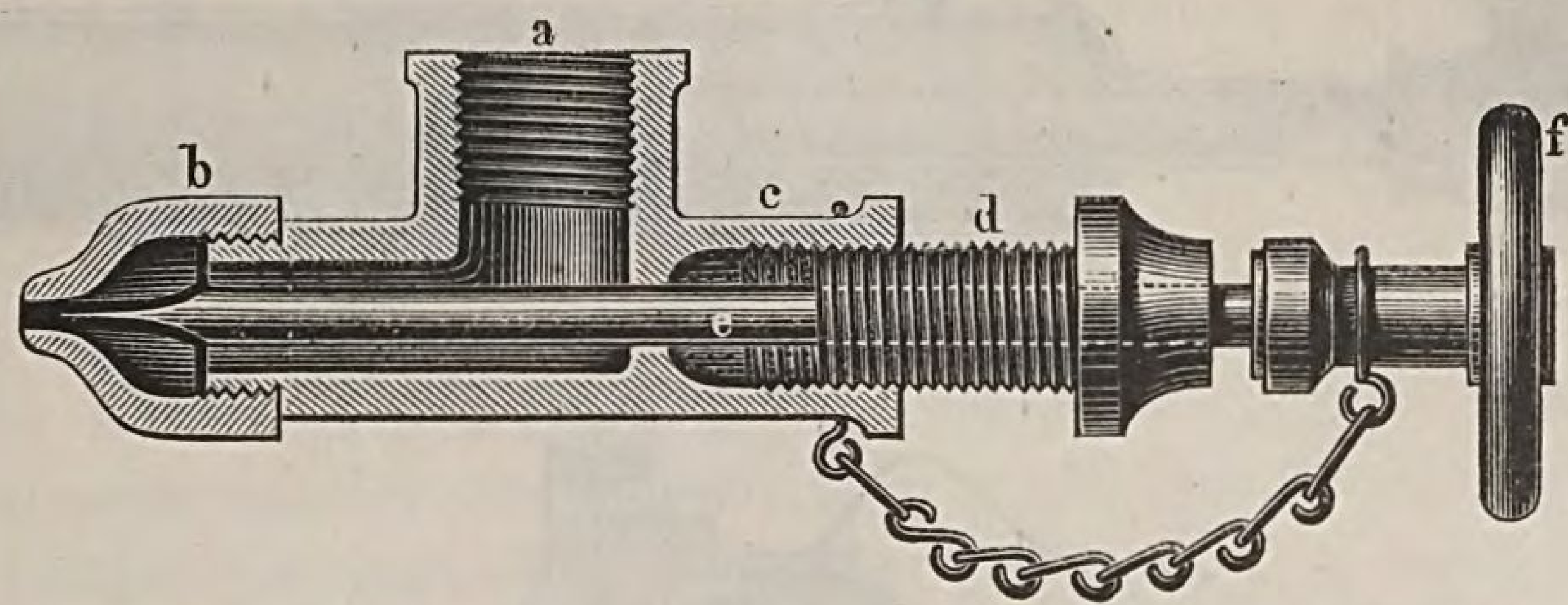
Thür *d* mit Schauloch ist etwas höher, ebenfalls luftdicht verschließbar, angebracht.

Das Ausströmen des Theers (Oeles) kann auch durch einen sogenannten Spritzhahn regulirt werden, wie derselbe [1]) in Fig. 34 dargestellt ist. Der verticale Ansatz desselben *a* wird an das Theerzulaufrohr angeschraubt. Das der Ofenwand zugekehrte Ende ist mit einer Kappe *b* versehen, in welcher sich eine 1,5 bis 2 mm weite Oeffnung befindet. Das andere horizontale Ende *c* ist als Stopfbüchse construirt und mit einer ziemlich langen Schraube *d* geschlossen, die einer in der Axe liegenden horizontalen Nadel *e* als Führung dient. Das nach

[1]) Schilling a. a. O. S. 324.

außen vorstehende Ende der Nadel ist mit einem Rädchen *f* versehen und mittelst eines Kettchens festgehalten; die in der Spritzöffnung spielende Nadel dient dazu,

Fig. 34.



den Theerstrahl zu reguliren, ganz abzuschließen und erforderlichen Falles die Oeffnung zu reinigen. Der Apparat wird so angebracht, daß er in den Ofen hineinragt, aber zwischen sich und der Vorderwand desselben noch einen geringen Spielraum läßt, so daß man vor der Oeffnung noch einen Schieber anbringen kann.

Man soll (bei Gasretortenfeuerung) auf dem Herde eine 10 cm hohe Lage glühenden Theerkoke erhalten, welche alle halbe oder dreiviertel Stunden durchgestoßen und gewendet werden muß. Der Herd selbst soll stets trocken bleiben; sonst ist zu viel Theer zugelaufen oder der Luftschieber zu wenig geöffnet. Beim Anfeuern bringt man auf dem Herd etwas Holz in Brand und läßt gleich Theer zulaufen. Nach Horn ersetzen 100 kg Theer etwa 200 kg Koke (was auf eine vollständige Verbrennung des ersteren schließen läßt).

Verwendung des Schweröls zur Beleuchtung.

Schon seit langer Zeit ist diese Verwendung hier und dort auf Hafendämmen, bei Eisenbahnarbeiten &c. geschehen, wo es auf den Rauch nicht ankam. Die Verbrennung in offenen Gefäßen (Theerbecken) ist jedoch eine höchst unvollkommene, rohe Beleuchtungsart. Das Verfahren von Dumoulin und Coutelle (vgl. S. 182) sollte die Schweröle auch zur Beleuchtung, selbst in Wohnzimmern, tauglich machen[1]), welches letztere freilich unglaublich erscheint.

Um einen guten Beleuchtungseffect zu erzielen, ist es durchaus nöthig, daß man einen Luftstrom einführt, welcher die Bildung des Rauches verhindert und den Ruß selbst zur Verbrennung bringt. Es liegt also hierbei alles an der Construction der Lampen. Für diesen Zweck hat sich bis jetzt wohl am besten bewährt die Dampfstrahl-Oellampe von Hartmann u. Lucke in Mülheim a. Rhein[2]), welche deshalb im Folgenden beschrieben und in den Figuren 35 und 36 (a. f. S.) abgebildet werden soll. Der Dampfstrahl führt dabei der Lampe nicht nur den zum Brennen nöthigen Sauerstoff zu, sondern zersetzt auch die Kohlenstoffverbindungen chemisch, wodurch die Rußbildung vermieden und eine

[1]) Wagner's Jahresber. 1860, 577. [2]) D.-R.-P. Nr. 9195, vom 9. August 1879.

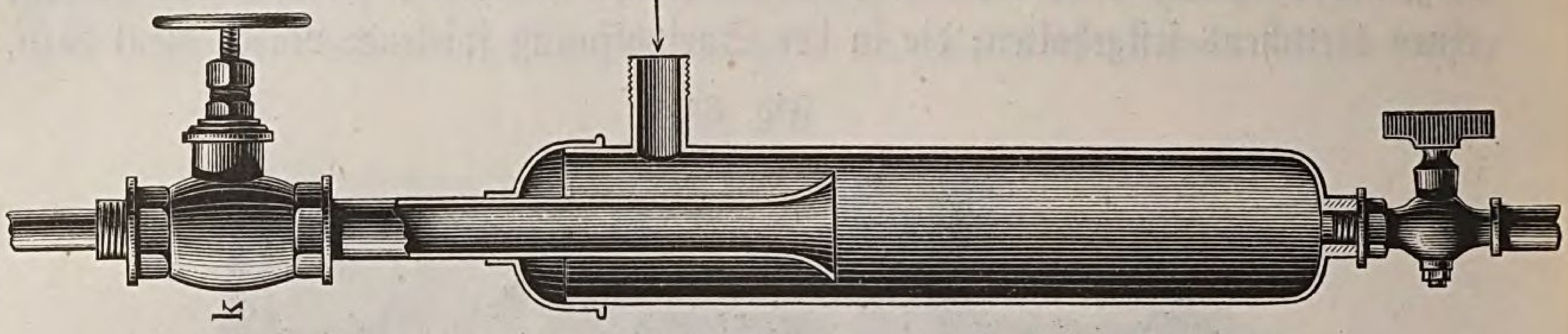


Fig. 36.

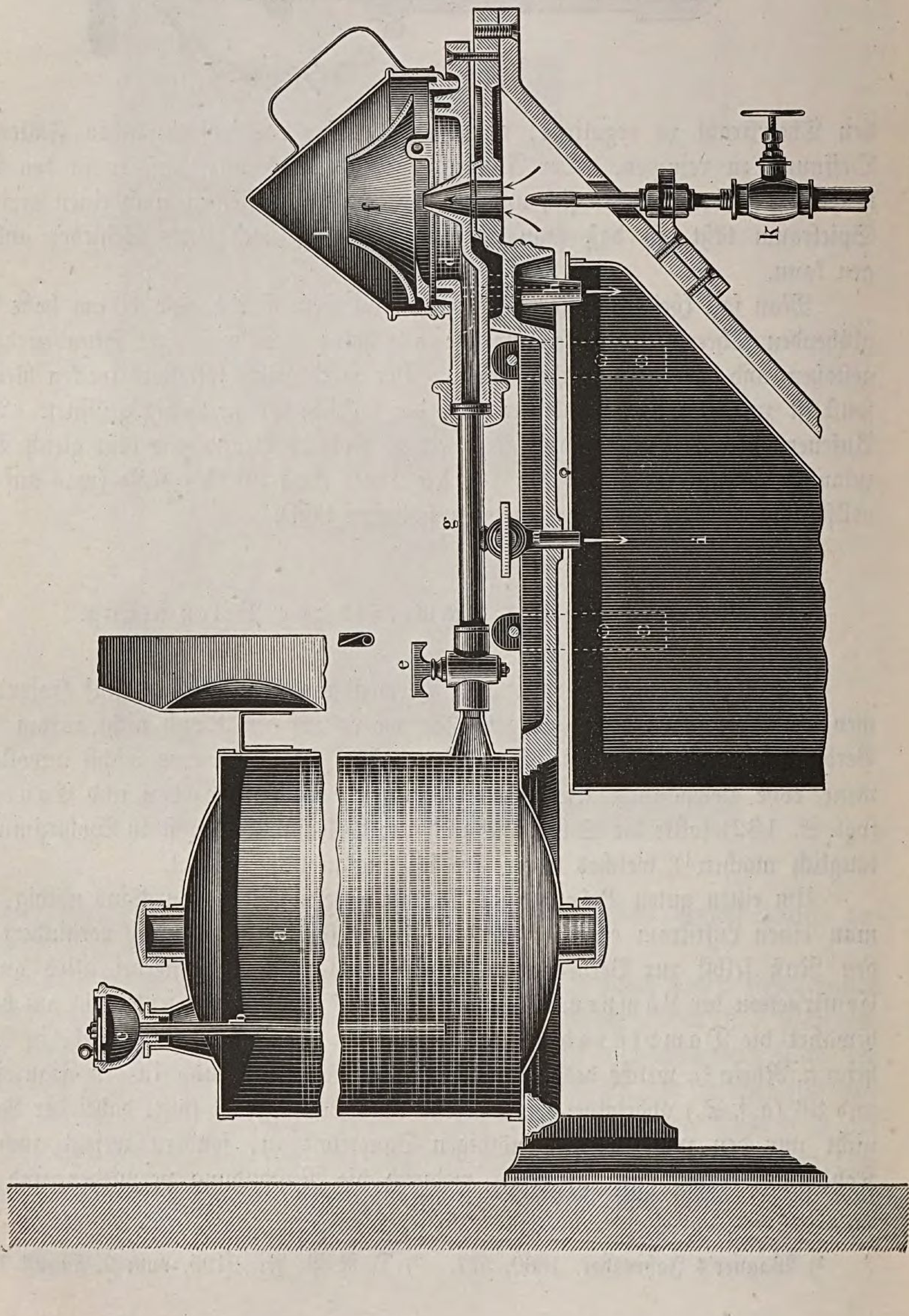


Fig. 35.

intensive Leuchtkraft erzielt wird. Man kann diese Lampe natürlich auch auf alle anderen, billigen kohlenstoffreichen Erd= und Theeröle anwenden; sie bedarf keiner mechanischen Luftgebläse, sondern läßt sich überall, wo Dampf vorhanden ist, ohne Umstände aufstellen, eignet sich also namentlich zur Beleuchtung von großen Fabriksälen, Hofräumen u. dgl., dagegen nicht für Localitäten, wo man weniger intensive und mehr vertheilte Lichtwirkung braucht.

In dem mit Oel gefüllten Behälter *a* hängt das Luftzuführungsröhrchen *b*, welches am oberen Ende in einen Lufttrichter *c* mündet, der mit einem Schieber versehen ist, um den Zutritt der Luft zum Behälter *a* reguliren zu können. In Folge dessen muß das Oel aus dem Behälter *a* nach dem Mariotte'schen Princip ganz gleichmäßig ausfließen. Das Oel gelangt von *a* durch den Hahn *e* und das Rohr *g* zu dem Teller *d*, auf welchem es angezündet und dann mit dem Trichter *f* überdeckt wird. Der Teller muß vollständig horizontal montirt sein. Da das Oel nur schwer entzündlich ist, so übergießt man es mit ein wenig Petroleum. Hierauf läßt man nach und nach den durch den Dampftrockner *k* (Fig. 36) getrockneten Dampf ganz langsam durch die im Teller *d* angebrachte conische Oeffnung zutreten. Brennt das Oel auf der ganzen Tellerfläche dann gleichmäßig, was durch die Regulirung der Dampfzuströmung sehr bald erzielt wird, so bedarf die Lampe keiner Bedienung mehr. Fließt durch die unrichtige Stellung des Schiebers bei *c* dem Teller mehr Oel zu, als zum Verbrennen nöthig ist, so steigt das unverbrauchte Oel über den inneren Rand des Tellers und geht in die ringförmige Fuge, von wo aus es durch das Röhrchen *h* in den Sammelkasten *i* gelangt. Zu Anfang ist es sogar besser, wenn man absichtlich überfließen läßt; später, wenn sich das Oel erwärmt hat, läßt man so viel zufließen, daß das Innere des Brenners voll bleibt. Soll die Lampe ausgelöscht werden, so wird der Hahn *e* geschlossen, damit kein Oel mehr auf den Teller fließen kann, dann der Dampf durch das Ventil *k* abgesperrt und die Flamme mit dem trichterförmigen Deckel *l* zugedeckt, unter welchem sie sofort erstickt. Das auf dem Teller *d* und im Rohr *g* zurückgebliebene unverbrauchte Oel wird dann durch Oeffnen des Hahns *m* in den Sammelkasten *i* abgelassen. Der Hahn wird jetzt als Dreiweghahn construirt, so daß er das Oel dem Brenner zuführt und bei veränderter Stellung die Entleerung des Brenners und Zuflußrohres bewirkt.

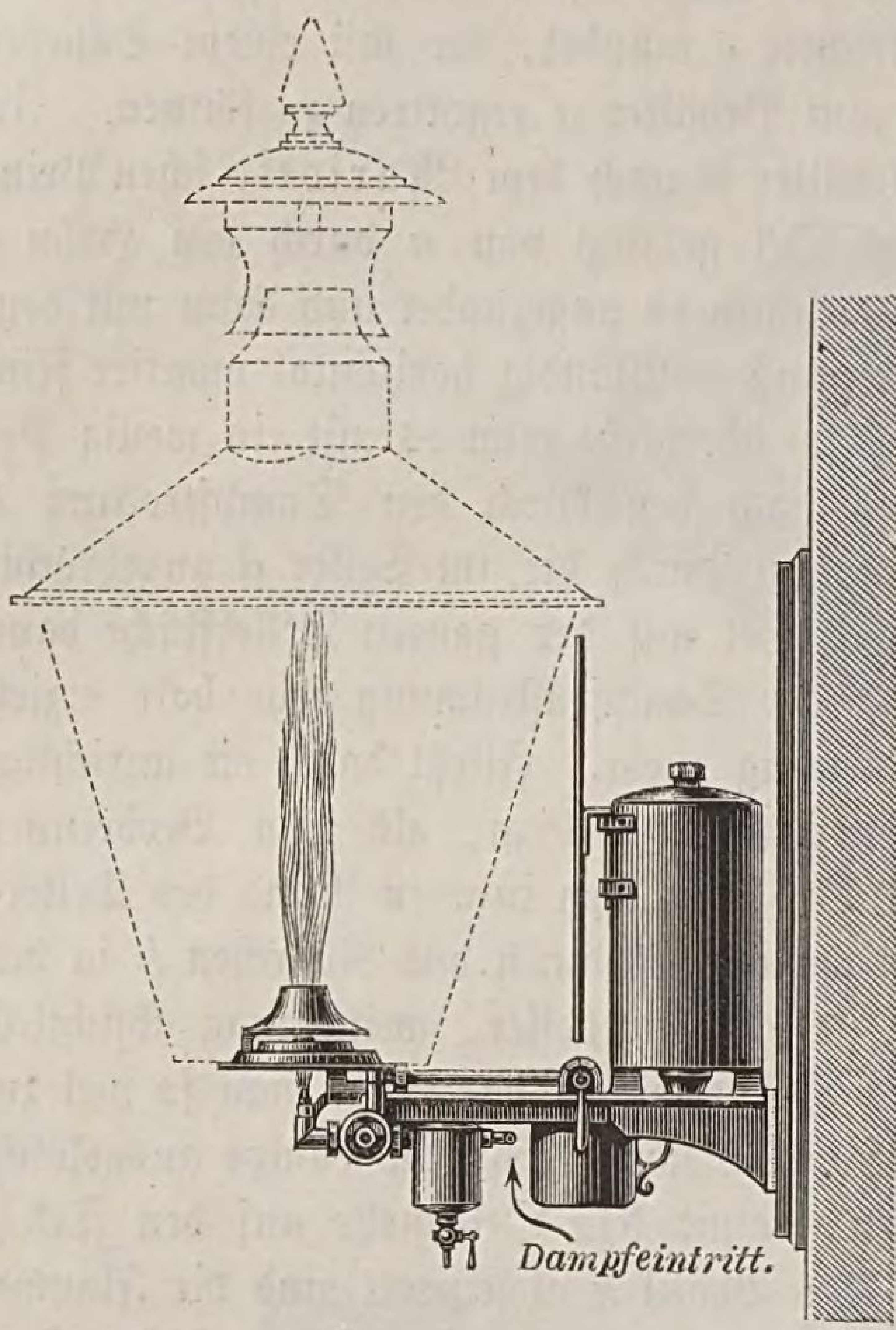
Der unter dem Teller *d* eintretende Dampf wirkt mechanisch dadurch, daß er die zur Verbrennung nöthige Luft in die Flamme treibt und gleichzeitig auch das Ansaugen der Luft von außen her durch die Oeffnungen des Trichters *f* bewirkt. Chemisch wirkt der Wasserdampf insofern, daß er in der Hitze und in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen theilweise zersetzt wird, wodurch ein Gemisch von Gasen entsteht, welches beim Verbrennen außerordentlich intensives Licht erzeugt und keinen Kohlenstoff absondert. Von gewöhnlichen Lampen wird dies nicht erreicht, weil bei diesen bei hinreichender Luftzufuhr die Flamme wohl heißer, aber weniger leuchtend wird. Der Dampf muß möglichst trocken sein und für den Abfluß des condensirten Wassers gesorgt werden.

Das Theeröl brennt also hier ohne Docht und Cylinder, am besten in sehr großen Gaslaternen mit Reflector. Eine Lampe giebt eine Leuchtkraft von 20 Gasflammen oder 180 Normalkerzen, bei einem stündlichen Verbrauch von etwa

1000 g Theeröl. Der Oelbehälter enthält ca. 30 l Theeröl, um selbst für die längsten Nächte auszureichen. Putzen und Reparaturen der Lampen sind unnöthig.

Die neueste Form dieser Lampe ist durch Fig. 37 in $1/_{12}$ natürlicher Größe versinnlicht. Diese neuesten Lampen kosten incl. Verpackung 100 Mk., die Laterne mit Verglasung 80 Mk., das Theeröl incl. Faß 12 Mk. ab Mülheim a. R. Diese Beleuchtung ist also, wo die Fracht das Oel nicht zu sehr vertheuert, weit billiger als Gasbeleuchtung.

Fig. 37.



Die Anwendung des Schweröls zum Carburiren von Leuchtgas wird später mit derjenigen von anderen Theerbestandtheilen besprochen werden (Cap. 10).

Als antiseptisches Mittel wird das schwere Steinkohlentheeröl wohl nur ausnahmsweise gebraucht; man wendet mit allem Rechte hierfür entweder den rohen Theer oder aber die Phenole desselben in reinem abgeschiedenen Zustande an. Nach Dusart[1]) soll jedoch gerade der zwischen 210 und 300° siedende Antheil des Steinkohlentheeröles, von überschüssigem Naphtalin befreit, die Wirkung haben, daß schon wenige Tausendstel davon, zu faulen Excrementen gesetzt, in kürzester Zeit die Fäulniß verhindern und den Geruch beseitigen.

Verwendung des Schweröles zum Imprägniren von Holz.

Daß man Holz durch Anstreichen mit Steinkohlentheer oder Oelen aus demselben längere Zeit vor dem Verderben schützen könne, ist schon seit Langem bekannt (vgl. S. 75). Aber erst von dem Patente von Bethell (1838), welches die Imprägnation von Bahnschwellen rc. unter Hochdruck lehrte, datirt der Aufschwung und der rationelle Betrieb dieser Industrie, von welcher heut zu Tage der größere Theil alles überhaupt producirten Steinkohlentheer-Schweröles (Steinkohlentheer-Kreosots, wie es oft uneigentlich genannt wird) consumirt wird.

Ueber die technische Ausführung des Imprägnirens vergleiche man u. A. Gottgetreu, Die physische und chemische Beschaffenheit der Baumaterialien (3. Aufl. 1880), und Buresch, Der Schutz des Holzes (2. Aufl., Dresden 1880).

---

1) Compt. rend. 79, 229.

Ferner aus diesem Sammelwerke (Bd. VI, erste Gruppe, erste Abtheilung); Adolf Mayer, Die chemische Technologie des Holzes, S. 131.

In Europa arbeitet man ganz allgemein nach der von Bethell eingeführten Methode. Das (vorher ausgetrocknete) Holz wird auf eisernen Wagengestellen in sehr starke, liegende schmiedeeiserne Cylinder (1,75 bis 2 m weit, 9,5 m lang, 9 mm Blechstärke) eingeführt, deren Stirnwand darauf durch einen Deckel fest verschlossen wird. Man pumpt (was zuerst von Bréant angegeben wurde) nun die Luft aus denselben aus, und wenn dies bis zu einem hinreichenden Grade geschehen ist, öffnet man den Verbindungshahn mit einem Reservoir, das auf etwa 50° erwärmtes Theeröl, welches natürlich bei dieser Temperatur völlig dünnflüssig sein soll, enthält. Das Theeröl steigt sofort in den luftverdünnten Raum ein und dringt in die Poren des Holzes tief hinein, während sonst die in denselben enthaltene Luft dem Eindringen des Oeles hartnäckigen Widerstand entgegensetzen würde. Wenn nichts mehr nachsteigt, setzt man eine Druckpumpe in Gang, durch welche noch mehr Oel in den Cylinder nachgepreßt wird, bis ein Druck von 8 bis 10 Atmosphären erreicht ist, den man mehrere Stunden anhalten läßt. Das Holz nimmt dabei pro Cubikmeter durchschnittlich 150 l Kreosotöl auf.

In Amerika soll nach A. Ott[1]) ein Apparat von Pelton sehr verbreitet sein, welcher die Imprägnirung nach einem ganz anderen Princip bewirkt. Man bedeckt das Holz, welches in grünem Zustande angewendet werden kann, in eisernen Cylindern mit dem Theeröl, erhitzt einige Zeit auf 100 bis 110°, so daß das im Holze enthaltene Wasser verdampft, und läßt nun kaltes Oel in den Cylinder einströmen. Das schon darin befindliche heiße Oel dringt in die bei der Abkühlung entstehenden luftverdünnten Porenräume des Holzes ein. Der Apparat ist a. a. O. abgebildet und beschrieben. Es ist sehr zu bezweifeln, daß man auf diesem Wege eine so gründliche Imprägnation wie bei dem europäischen Verfahren erreicht, und dürfte hiergegen der einzig wesentliche Vortheil, daß der Hochdruck wegfällt, nicht sehr in Anschlag kommen.

Ein Vorschlag von Bohl[2]), das Kreosotöl mit so viel Natronlauge zu versetzen, bis es ohne Zersetzung mit Wasser mischbar geworden ist, das Holz damit durch mehrmaliges Anstreichen zu tränken und das Kreosot schließlich durch verdünnte Eisenvitriollösung zu fixiren, scheint keine, wenigstens keine dauernde, praktische Anwendung gefunden zu haben.

Das Kreosotiren wird auch auf Segel, Schiffstaue, Fischernetze u. dgl. ausgedehnt und schützt diese weit besser als das gewöhnliche Theeren. Man versieht die Gegenstände erst mit einer Art Gerbung, indem man sie mit verdünnter Leimlösung und dann mit einem Lohebad behandelt. Hierbei schlägt sich Leimsubstanz in der Pflanzenfaser nieder, welche dadurch befähigt wird, bei der jetzt folgenden Behandlung mit Kreosotöl dasselbe zu fixiren und auch dem Seewasser gegenüber festzuhalten.

Die Vortheile des „Kreosotirens“ von Hölzern, wie man diese Operation oft nennt, sind mehrfacher Art, chemisch und mechanisch. In chemischer Bezie-

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1874, 959. [2]) Dingl. Journ. **117**, 448.

hung schreibt man gewöhnlich die Hauptwirkung des Steinkohlenkreosots den „Säuren“ desselben, d. h. den Phenolen, zu, welche allerdings das Eiweiß sofort coaguliren und mithin organisches Leben unmöglich machen. Dies, in Verbindung mit der jetzt ganz allgemeinen Annahme, daß Fäulniß und Verwesungserscheinungen nur in Gegenwart von mikroskopischen Organismen (Vibrionen, Bacterien) auftreten, und deren Lebensproceß zur nothwendigen Bedingung hat, würde es allerdings schon an sich erklären, warum ein mit Phenolen getränktes Holz nicht verwesen kann, gesetzt, daß diese Phenole nicht wieder ausgewaschen werden. Hiernach müßte also der Werth des Imprägnirungsöles mit dessen Gehalt an Phenolen gleichlautend sein. Von anderen Seiten aber wird dem widersprochen, und wird behauptet, daß die sogenannten „indifferenten Oele“ einen hervorragenden Antheil an der conservirenden Kraft des Steinkohlentheerkreosots haben. Jedenfalls spielen die letzteren Oele eine Hauptrolle bei den physikalischen Wirkungen des Kreosots, welche allerdings eine sehr große Bedeutung beanspruchen. Das Oel verstopft nämlich durch die Art und Weise, wie es erst durch ein Vacuum, dann durch Hochdruck, in das Holz hineingepreßt worden ist, dessen Poren, und leimt gewissermaßen alle Theile desselben zusammen, so daß kein Wasser eindringen kann, welches ja eine unerläßliche Bedingung zur Entwickelung jener Organismen und zur Zerstörung des Holzes durch Fäulniß oder Vermoderung ist. Dies verhindert zugleich auch, daß die Phenole selbst allmälig durch die Bodenfeuchtigkeit ausgelaugt werden. Auch größere Insecten und anderes Ungeziefer werden durch den Geruch des kreosotirten Holzes abgeschreckt. Daß auch der Bohrwurm (teredo navalis) kreosotirtes Holz verschone, wird meist angegeben, aber von anderer Seite in Abrede gestellt.

Längere Zeit ist es streitig gewesen, welche Rolle das Naphtalin im Kreosotöl spielt. Wir wissen, daß dasselbe in großer Menge im Schweröl vorkommt und beim Erkalten der ersten Portion desselben reichlich auskrystallisirt. Seine Menge wird noch dadurch vermehrt, daß auch die des Benzols und seiner Homologen, sowie des Phenols beraubten Leichtöle, welche ungemein reich an Naphtalin sind, im Laufe der Fabrikation zu dem Schweröl mit zugesetzt werden. Wie die Imprägnirungsanstalt das Kreosot überkommt, ist es häufig ganz breiig von auskrystallisirtem Naphtalin. Bei dem Processe der Imprägnation wird das Oel auf 50⁰ erwärmt, wobei sich das Naphtalin wieder auflöst und erst nach dem Erkalten des imprägnirten Holzes wieder in dessen Innerem, mitten unter den übrigen Bestandtheilen des Oeles, dem coagulirten Eiweiß ꝛc. auskrystallisirt. Man hat nun früher geglaubt, dies thue der Conservirung des Holzes Schaden, etwa dadurch, daß das Naphtalin, welches ja schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft, wie es sein intensiver Geruch bezeugt, sich aus dem Holze verflüchtige und in demselben Poren zurücklasse, welche sich mit Feuchtigkeit vollsaugen und Brutstätten mikroskopischer Fäulnißorganismen werden können. Daher haben, wie wir unten sehen werden, verschiedene Imprägnirungsanstalten den Naphtalingehalt des Kreosotöles auf ein Minimum beschränkt, welches dem Theerdestillateur große Unbequemlichkeit verursacht, namentlich früher, wo man so gut wie gar keinen anderen Abzug für das Naphtalin hatte. Selbst jetzt wird von

diesem Körper noch immer weit mehr (im rohen Zustande) producirt als consumirt.

Es scheint aber, als ob jene Furcht der Imprägnirungsanstalten vor dem Naphtalin ganz unbegründet sei. Erstens ist das Naphtalin an sich unzweifelhaft ebenfalls ein Desinfectionsmittel, und wirkt hinderlich auf die Entwickelung niederer Organismen ein. Zweitens, wie aus einer Untersuchung von C. Meymott Tidy[1]) hervorgeht, welche speciell für diesen Zweck angestellt wurde, ist der Verlust durch Verdampfung des Naphtalins nicht nur ein sehr geringer, sondern findet auch fast ausschließlich in den ersten Tagen nach der Herausnahme des Holzes aus den Imprägnirungsapparaten statt. In den ersten 1 bis 2 Tagen verdampft allerdings etwas Naphtalin von der äußersten Oberfläche des Holzes, dann aber zeigt sich gar kein Gewichtsverlust mehr und das Innere bleibt ganz unverändert. Nach Tidy nützt das Naphtalin sowohl in chemischer als physikalischer Beziehung, thut keinesfalls irgend welchen Schaden und die Stipulation, daß das Kreosotiröl davon befreit sein solle, scheint eine ganz unnöthige.

Wie abweichend die Anforderungen verschiedener Imprägnirungsanstalten in Beziehung auf die Eigenschaften des Kreosotöles sind, geht am besten aus folgender Zusammenstellung hervor:

[1]) Enthalten in einem speciellen Gutachten, das dem Verfasser von Tidy selbst handschriftlich zur Disposition gestellt worden und auch im Folgenden wesentlich benutzt worden ist.

Specifisches Gewicht	Absatz in der Kälte (Naphtalin)	Gehalt an Theersäuren (Phenolen)	Verhalten beim Destilliren	Flüssigkeit in der Wärme	Sonstige Erfordernisse	Specification von
1,044 bis 1,055 bei 15,5°, aber möglichst nahe an 1,050	Soll bei 4,5° kein Naphtalin absetzen	5 Proc. rohe Carbolsäure und andere Theersäuren	Soll bei 600° F. (= 315° C.) nicht unter 90 Proc. abgeben	—	—	Letheby (früher in England viel angenommen)
1,045 bis 1,055 bei 15,5°	Soll bei 4,5° höchstens 30 Proc. Absatz geben	10 Proc. Säuren, davon 5 Proc. rohe Carbolsäure	Wie oben	—	—	Great Western Railway Company
1,030 bei 35° C.	—	8 Proc. d'acide phénique	—	Soll bei 35° C. vollständig flüssig sein	—	Chemin de fer de l'Est (Frankreich)
—	—	5 Proc. d'acide phénique	—	—	Soll von „erster Qualität" sein	Chemin de fer de l'Ouest (Frankreich)
—	Nicht über 30 Proc. Absatz; Temperatur nicht angegeben	—	Ein Drittel soll bei 200 bis 250°, zwei Drittel über 250° destilliren	—	—	Chemins de fer de l'Etat Belges

Der Commentar von Tidy zu obiger Tabelle lautet folgendermaßen:

1. Das specifische Gewicht kann nicht mit Sicherheit bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt werden, weil die in dem Oel suspendirten Substanzen störend wirken; man muß daher bei einer Temperatur arbeiten, bei der alles flüssig ist. Man muß berücksichtigen, daß jetzt stets auf Anthracen gearbeitet wird, was zu Letheby's Zeit gar nicht der Fall war; dies bedingt eine höhere Temperatur in den Theerblasen und höheres specifisches Gewicht der Destillate. Man kann jetzt eine Bestimmung in dieser Beziehung ganz fallen lassen; eventuell kann man als Maximum 1,065 bei 15,5⁰ oder 1,040 bei 38⁰ ansetzen.

2. Absatz von Naphtalin. Es scheint durchaus unnöthig, dessen Abwesenheit zu stipuliren; wohl aber ist es nöthig, daß das Oel bei der Temperatur, bei welcher kreosotirt wird, ganz flüssig sei. Hierfür wird man 100⁰ F. = 38⁰ C. als Minimum ansetzen können, was man in folgender Weise untersucht: a) Man erwärmt mit eingesenktem Thermometer, bis alles klar ist; b) man erwärmt erst, bis alles klar ist, läßt abkühlen und bestimmt die Temperatur, bei welcher eine Trübung eintritt. Letztere Beobachtung ist viel sicherer, als erstere; der Erstarrungspunkt ist etwa 5,5⁰ unter dem Schmelzpunkte; und es ist daher besser, festzusetzen, daß eine solche Trübung nicht über 90⁰ F. = $32^1/_2$⁰ C. eintreten solle.

3. Theersäuren. Die Bestimmung derselben ist keine ganz einfache Sache. Man muß unter allen Umständen immer mit genau derselben Stärke der Lauge und mit möglichster Gleichheit aller anderen Versuchsbedingungen arbeiten. Eine Vorschrift über den Gehalt an wirklicher Carbolsäure (C_6H_6O) nützt nichts, da man keine sicheren Methoden kennt, um diese von den anderen Theersäuren (Phenolen) zu trennen; man darf also nur einen gewissen Gesammtgehalt an diesen fordern, und kann dafür als Minimum 9 Proc. ansetzen [1]). Die von Tidy empfohlene Bestimmungsmethode ist weiter unten beschrieben, ebenso wie die in einem concurrirenden Gutachten von Abel empfohlene.

4. Verhalten bei der Destillation. Man untersucht dies in einer Glasretorte, welche in einem Oelbade ganz untergetaucht ist, damit sich im Innern kein Destillat an den Seiten der Retorte condensiren kann. Man geht schließlich bis 600⁰ F. = 315⁰ C., bei welcher Temperatur 85 Proc. überdestillirt sein sollen.

Tidy's Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren.

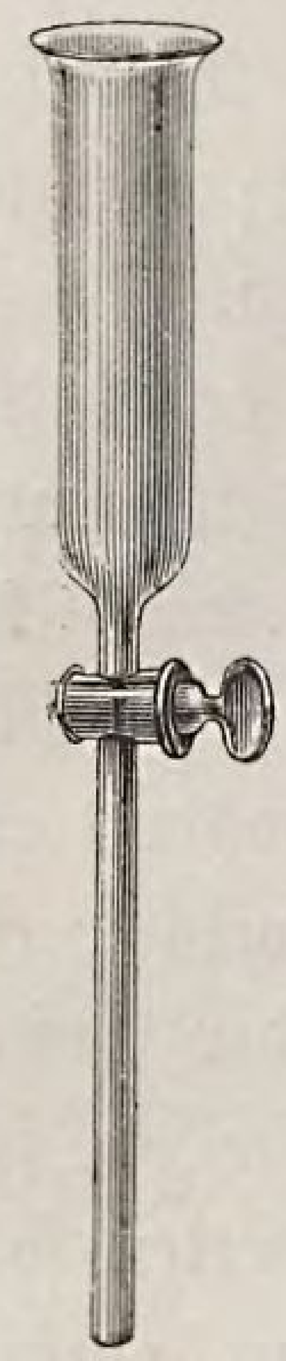
100 ccm des gut gemischten Kreosotöls werden bei 315⁰ destillirt, bis nichts mehr übergeht; das Destillat wird gut gemischt und mit 30 ccm einer Natronlauge von 1,200 gut geschüttelt. Dann kocht man die Mischung, läßt abkühlen und schüttelt wieder mindestens eine Minute. Dann gießt man das Ganze in einen Scheidetrichter, Fig. 38 (a. f. S.), wartet ab, bis die Schichten sich geklärt haben, zieht die Lauge unten ab und behandelt das Oel noch zwei Mal mit

---

[1]) Nach den letzten Mittheilungen, die ich von Herrn Tidy empfangen habe, hat er sich mit Abel auf 10 Proc. Theersäuren geeinigt, wovon die Hälfte Phenol und Kresol sein sollen.

je 20 ccm frischer Natronlauge. Die drei Laugen werden gemischt und nach völliger Abkühlung von beigemengtem Oel durch einen Scheidetrichter getrennt; dann gut gekocht, um alle Spuren von Oel zu entfernen, abgekühlt und mit etwa 35 ccm einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) versetzt, bis die Lösung saure Reaction zeigt. Man gießt das Ganze in einen Scheidetrichter, läßt wenigstens zwei Stunden stehen und trennt die Theersäuren von der Salzlösung. Die ersteren werden nun in 20 ccm Natronlauge von 1,200 und 10 ccm Wasser aufgelöst, die Mischung gekocht, durch Asbest filtrirt, dieser mit nicht über 5 ccm kochendem Wasser ausgewaschen und die Lösung in einem 100 ccm Mischcylinder völlig abkühlen gelassen. Hierauf säuert man mit derselben verdünnten Schwefelsäure wie vorher an (wozu man etwa 10 ccm brauchen wird), läßt zwei Stunden in der Kälte stehen und liest dann die Procente an Carbolsäure (roher) an dem Meßcylinder ab.

Fig. 38.



Bemerkungen. Natronlauge von 1,200 specifischem Gewicht ist besser als schwächere (etwa 1,125), weil dann die Lauge sich besser vom Kreosotöl trennt, die Theersäuren sich besser abscheiden und durch den Mindergebrauch an Wasser auch weniger Phenol verloren geht. Mehrmalige Behandlung mit Lauge und gründliches Schütteln ist durchaus nöthig zur vollständigen Extraction der Theersäuren. Zur Abscheidung derselben ist Schwefelsäure der Salzsäure vorzuziehen, da wegen des höheren specifischen Gewichtes der Glaubersalzlösung die Phenole sich besser von dieser trennen. Völlige Abkühlung ist nöthig, weil sonst Phenole gelöst bleiben. Die Anwendung von Wasser muß auf ein Minimum beschränkt werden.

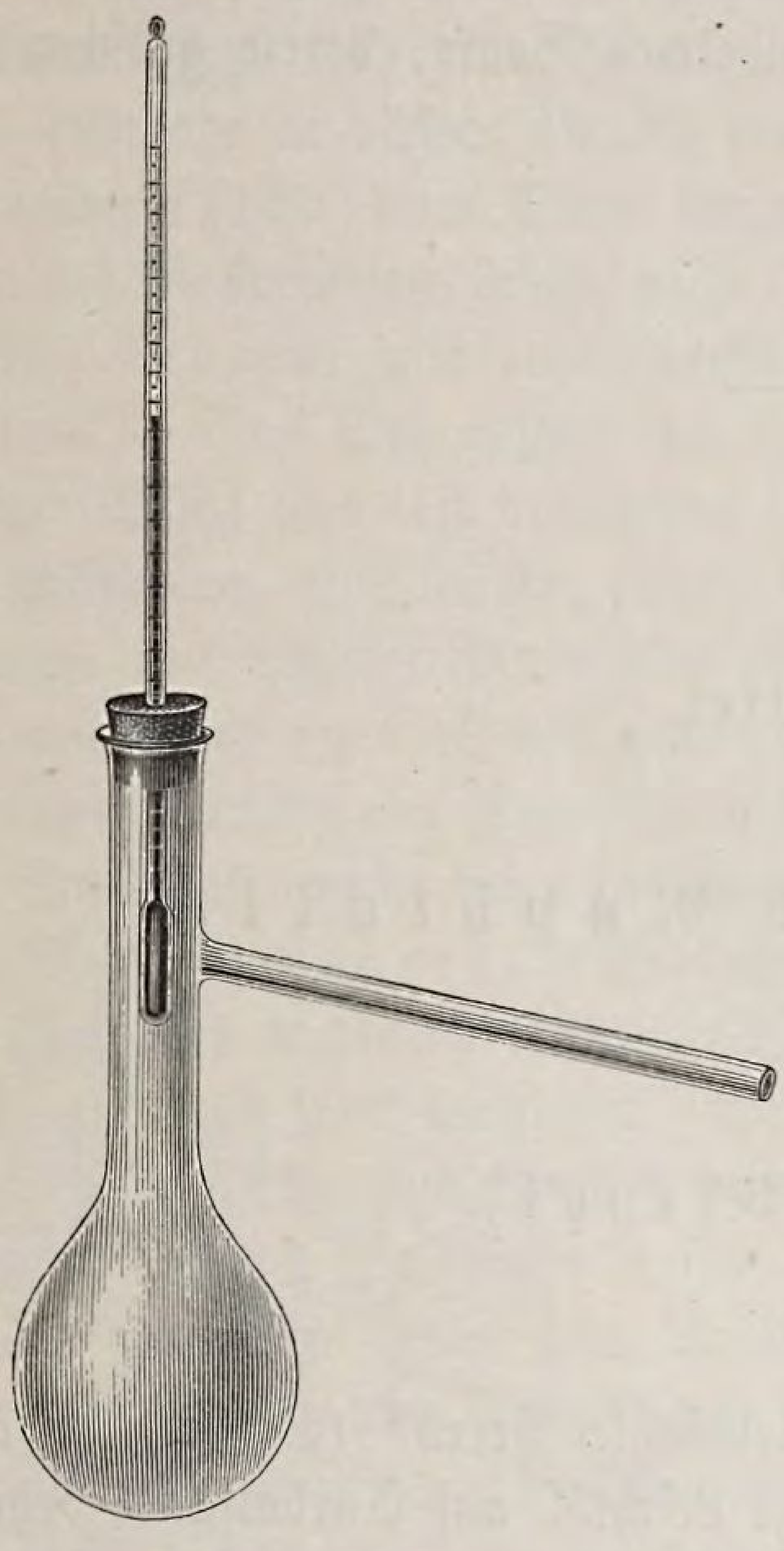
Abel's Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren.

100 ccm (= 104 g) des Kreosotöles werden bei 300° C. destillirt. Das Destillat wird in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 20 ccm Natronlauge von 1,21 specifischem Gewicht versetzt und drei Stunden lang hin und wieder umgeschüttelt. Man gießt alles in eine Bürette mit Glashahn, welche als Scheidetrichter dient, nachdem man einige Tropfen Natronlauge hineingegossen hat, um den engen Raum über dem Hahne anzufüllen. Hierin läßt man 12 Stunden stehen und läßt die die Säure enthaltende Lauge in einen Kolben fließen, welcher einen 125 bis 150 mm langen, mit Cubikcentimeter-Eintheilung versehenen Hals hat, in welchem man später die Theersäuren vollständig ansammeln und ihr Volum ablesen kann. Das in der Bürette zurückbleibende Oel wird in die Flasche zurückgebracht und wieder mit 10 ccm Natronlauge geschüttelt; die Lösung kommt zu der vorigen. Dabei geht ein wenig Oel mit, welches man durch Ausschütteln mit Aether entfernen könnte; aber es beträgt so wenig, daß man dieses unterlassen kann. Zu der Lösung der Phenole in Natronlauge setzt man verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) bis zur schwach sauren Reaction, indem man den Kolben dabei abkühlt. Dann gießt man hinreichend Quecksilber

in den Kolben, um alle Theersäuren in den Hals desselben zu treiben, wo man ihr Volumen an dessen Graduirung ablesen kann.

Zur Unterscheidung der Carbolsäure und Kresylsäure (des Phenols und Kresols) von den anderen Theersäuren destillirt man einen gewissen Antheil der vorhin gefundenen Säuren aus einem gewöhnlichen Fractionirkölbchen, Fig. 39, wobei das Thermometergefäß bis an das Abführungsrohr reichen soll, bis zu einer Temperatur von 232° C. Man wiegt das Kölbchen vor und nach dem Füllen und nach dem Destilliren; das Destillat wird über Schwefelsäure getrocknet. Da Phenol, C_6H_6O, bei 180° und Kresol, C_7H_8O, bei 204° siedet, so ist die Grenze von 232° jedenfalls genügend. Man sollte von diesen Körpern mehr als die Hälfte der rohen Theersäuren erhalten.

Fig. 39.



Hierzu möchte ich folgende eigene Bemerkungen machen. Die angebliche Unterscheidung des Phenols und Kresols von den übrigen „Theersäuren" halte ich, ebenso wie Tidy, für völlig unzuverlässig, weil die fractionirte Destillation hier ganz im Stiche läßt. Ich möchte entschieden empfehlen, diesen Theil des Abel'schen Verfahrens ganz fortzulassen, wodurch dasselbe bedeutend vereinfacht wird und durchaus nichts Werthvolles einbüßt. Im Uebrigen scheint das Abel'sche Verfahren einfacher und mechanischen Verlusten weniger ausgesetzt, als das von Tidy, weil die Filtration und das mehrmalige Umfüllen der dem Glase festanhaftenden Laugen, sowie Auswaschen mit Wasser fortfällt. Statt des von Abel angegebenen Kolbens mit langem, graduirtem Halse kann man gerade eben so gut einen etwas schlanken Mischcylinder von 100 ccm Inhalt oder auch eine Bürette anwenden und das Quecksilber dann ganz ersparen. Das Tidy'sche Verfahren hat den Vorzug, daß bei demselben die mechanische Beimischung von Oelen zu den Laugen, welche die Phenole enthalten, sicherer vermieden wird; ob dieser Fehler bei dem Abel'schen Verfahren einen nennenswerthen Betrag ausmacht, könnte nur durch vergleichende Versuche entschieden werden.

Darüber, daß man nicht zu starke Natronlauge bei der Extraction der Phenole anwenden dürfe, vergleiche die Beobachtung von C. Weyl (im nächsten Capitel).

Versendung des Schweröls.

Hierzu verwendet man in kleinem Maßstabe hölzerne Fässer, welche freilich dem Lecken sehr unterworfen sind, wenn sie nicht mit Leimlösung ausgeschwenkt waren. In größerem Maßstabe dienen dazu genau dieselben Einrichtungen, wie für den Theer selbst, nämlich für den Eisenbahnverkehr Plateauwagen mit cylinderförmigen oder rechteckigen aus Kesselblech genieteten Behältern, welche etwa 8 bis 9 t fassen, für den Fluß- und Canalbetrieb Boote, deren größter Theil zu einem Reservoir hergerichtet ist.

Achtes Capitel.

Carbolsäure und Naphtalin.

Carbolsäure (Phenol).

Schon in meiner „Destillation des Steinkohlentheers" (S. 72) ist es bemerkt, daß man zweckmäßig nicht das ganze Leichtöl auf Carbolsäure behandle, sondern nur die letzte Portion desselben, etwa vom specifischen Gewicht 0,980 oder 0,990 bis 1,000. Seitdem ist nicht nur die Nachfrage nach Carbolsäure immer mehr gestiegen, sondern ist auch eine solche nach Naphtalin in erheblicherem Maße entstanden. Es richten daher wohl alle besseren Fabriken ihre Destillation so ein, daß sie eine Fraction bekommen, welche zwischen den hauptsächlich auf leichte Kohlenwasserstoffe zu verwerthenden und den Schwerölen mitten inne steht und besonders reich an Phenolen und Naphtalin ist. Wir haben freilich S. 108 u. 112 ff. gesehen, daß man hierbei nicht überall nach denselben Principien verfährt, und die hier in Rede kommende Fraction der Theeröle wird daher in verschiedenen Fabriken recht abweichende Zusammensetzung haben. Das macht aber keinen Unterschied in der Art und Weise, wie man dieselbe behandeln muß, um sie bestens zu verwerthen, und wir wenden uns nun zu einer Beschreibung ihrer Verarbeitung.

Das Princip derselben ist einfach dieses: daß man das Oel mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole (Theersäuren) auflöst; diese Lösung wird durch Mineralsäuren zersetzt und auf Carbolsäure verarbeitet; das von der alkalischen Lauge getrennte Oel aber wird noch einmal destillirt und liefert neben anderen Producten auch Naphtalin. Je nachdem man die Fraction früher oder später

begonnen hat, wird dabei noch auf Benzolhomologe Rücksicht zu nehmen sein oder nicht. Die wie oben gewonnene rohe Carbolsäure wird theils in diesem Zustande zur Desinfection ꝛc. gebraucht, theils an Fabriken abgegeben, welche dieselbe auf reines krystallisirtes Phenol und Nebenproducte verarbeiten.

Folgendes ist das ursprüngliche Verfahren zur Darstellung von reinem Phenol von Laurent[1]), welches in seinen Grundzügen noch heute angewendet wird. Man behandelt den bei 150 bis 200° überdestillirenden Theil des Steinkohlentheeröls mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, setzt noch pulverförmiges Aetzkali oder Aetznatron zu und rührt heftig um. (Gerade in diesem Punkte verfährt man jetzt ganz abweichend; vermuthlich kam damals (1831) im Theer lange nicht so viel Naphtalin vor, weil man die (eisernen) Gasretorten lange nicht so hoch wie jetzt die thönernen erhitzte; auch arbeitete Laurent mit einer verhältnißmäßig niedrigen, also naphtalinärmeren Fraction.) Das Oel gesteht zu einem krystallinischen Brei; man decantirt den flüssigen Theil und löst den festen in warmem Wasser auf. Es bilden sich dann zwei Schichten, eine leichte, ölige, die man entfernt, und eine schwere, wässerige, die man mit Schwefelsäure oder Salzsäure sättigt. Auf der sauren Flüssigkeit schwimmt dann ein Oel, das man zuerst mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und dann fractionirter Destillation unterwirft. Man erhält so leicht eine weiße, ölige Substanz, welche beim langsamen Erkalten schöne Krystalle giebt.

Man hat Laurent's Verfahren dadurch billiger zu machen gesucht, daß man statt des Kalis oder Natrons Kalkmilch anwendet, das Ganze zum Kochen bringt und sehr stark umrührt. Beim Absitzen kommen dann die neutralen Oele an die Oberfläche und werden durch Decantation entfernt; der kalkige Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt und giebt das Phenol. — In dieser einfachen und billigen Form giebt das Verfahren aber keine brauchbaren Resultate und man ist allgemein zur Behandlung des Carbolöls mit Natronlauge zurückgekehrt, die man nur bedeutend schwächer als Laurent nimmt. Aber unter allen Umständen ist die Darstellung von ganz reiner (krystallisirter) Carbolsäure keineswegs einfach und leicht. Sie soll zuerst von Sell in Offenbach[2]) in einigermaßen größerem Maßstabe gemacht worden sein, kam aber jedenfalls erst durch die Bemühungen von Crace Calvert und Charles Lowe in Manchester in wirklich fabrikmäßiger Weise dargestellt in den Handel. Jetzt wird sie auch in deutschen Fabriken in eben so guter Qualität wie von den englischen dargestellt.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die eigentliche Carbolsäure (C_6H_6O) aus dem eigentlichen Schweröle, d. h. den über 240° destillirenden Fractionen, nicht gut zu gewinnen ist. Zwar enthalten dieselben stets Theersäuren, aber fast nur die höheren Homologe, und diese sind ja auch nach allgemeiner Annahme von großer Wichtigkeit für die conservirende Wirkung des Schweröles bei der Holzimprägnirung, so daß man sie gar nicht entfernen sollte. Wir werden daher das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 3, 95.

[2]) Interessant ist eine freundliche Mittheilung von Herrn Brönner in Frankfurt a. M., wonach derselbe schon bald nach 1846 sogenanntes wasserhelles Kreosot fabrikmäßig darstellte, welches ihm häufig zur Disposition gestellt wurde, weil dasselbe im Winter zu einer krystallinischen Masse (von Carbolsäure) erstarrte!

Schweröl für diesen Zweck gar nicht mehr berücksichtigen. Wenn man dagegen auf der anderen Seite nicht angefangen hat, schon ziemlich früh, mindestens von 170° an, als „Mittelöl“ aufzufangen, so wird man bei der im nächsten Capitel zu beschreibenden Verarbeitung der früher kommenden Leichtöle erhebliche Mengen von stark phenol- und naphtalinhaltigen Rückständen bekommen, welche man zu dem „Carbolöl“ setzt und dieses dadurch dem „Mittelöl“ der anderen Fabrik an Qualität ungefähr gleich macht.

Als Beispiele für die Zusammensetzung eines Mitteloles seien folgende angeführt[1]):

	I.	II.
Destillirend bei 100° . . .	0	0
„ „ 100 bis 180 . . .	14,1	9,2
„ „ 180 „ 200 . . .	41,5	35,2
„ „ 200 „ 250 . . .	38,7	19,2

Watson Smith giebt folgende Resultate für die „Leichtöle“ (in der That Mittelöle) aus dem auf Seite 132 erwähnten Theer aus Wigan-Cannel-Kohle:

	Nr. I (1,000) Proc.	Nr. II (1,1019) Proc.
Destillirend unter 170°	10	—
„ „ 180	5	—
„ „ 190	12	5
„ „ 200	22	24
	49	29

Es wird wohl empfohlen, ein solches Oel vor der Behandlung mit Natronlauge noch einmal zu destilliren, das zwischen 170 bis 210° Siedende als rohes Kreosotöl aufzufangen und den Rückstand zum Schweröl laufen zu lassen. Hierbei würde man aber erheblich an Phenolen verlieren[2]), und es ist viel mehr anzurathen, das ganze Mittelöl mit Natronlauge zu behandeln. Selbst durch Destillation in einer Blase mit Dephlegmator (s. u.) gelingt es keinenfalls, mehr als einen Theil des Naphtalins schon aus dem rohen Oele abzuscheiden, und es ist daher vorzuziehen, die erste Trennungsarbeit der alkalischen Behandlung zuzuweisen. Jedenfalls wird man aber gut thun, das Oel vorher längerer Ruhe zu überlassen, damit so viel Naphtalin wie möglich schon vorher auskrystallisiren kann, was man natürlich entfernt.

Nach E. Waller[3]) verfährt man in Amerika so, daß man das „Leichtöl“ bei Temperaturen von weniger als 177 bis 200° abdestillirt, durch das Destillat Dampf leitet, so lange derselbe noch etwas Oel mitnimmt, das übergehende Oel als „refined coal-tar naphtha“ auf Benzol und Toluol verarbeitet und den Rückstand, „naphtha tailings“, als Ausgangsmaterial für Phenol benutzt. — Wenn diese kurzen Angaben wirklich das in Amerika gebräuchliche Verarbeitungsverfahren des Leichtöles (incl. Vorlauf) wiedergeben, so kann man demselben nicht den Preis der größten Zweckmäßigkeit zuerkennen.

[1]) Nach Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., 6, 1179. [2]) Watson Smith hat mir dies bestätigt. [3]) Chem. News 43, 150.

Man kann zunächst ermitteln, wie viel Natronlauge das zu behandelnde Oel beansprucht. Da es sich hier nicht um eine genaue analytische Bestimmung (welche später beschrieben werden wird), sondern nur um die Ermittelung der Minimalmenge handelt, welche zur Erschöpfung des Oeles erforderlich ist, so genügt eine rohe Prüfung in folgender Art. Man setzt die Natronlauge aus einer Bürette zu 50 ccm des Oeles, welches sich in einem in 100 ccm getheilten Mischcylinder befindet, in kleinen Portionen zu, wobei man inzwischen immer tüchtig umschüttelt und die Flüssigkeiten durch etwas Ruhe sich trennen läßt. Man findet dann eine dunkelbraune Lösung von carbolsaurem Natron und darunter oder darüber, je nach der Natur des verwendeten Oeles, ungelöstes Oel. Das Volumen des letzteren wird angemerkt, und wenn es sich nach dem nächsten Zusatze nicht mehr verringert zeigt, so weiß man, daß man schon das vorige Mal genug Natronlauge zugegeben hatte. Hieraus berechnet man dann, wie viel Lauge man im Großen zur Erschöpfung der vorliegenden Portion Oel zu verwenden hat.

Aus dem was früher (S. 61) über das Verhalten des Phenols und Kresols zu Alkalien gesagt worden ist, ersehen wir, erstens, daß das Phenol selbst (Carbolsäure) leichter löslich ist, als seine Homologen, also auch eine schwächere Lauge bedarf; zweitens, daß ein großer Ueberschuß von Natronlauge das Phenol, ein etwas kleinerer das Kresol wieder ausscheidet, daß man also in dieser Beziehung sich vorzusehen hat. Immerhin ist der Spielraum noch ein so großer, daß man es in der Regel unterlassen kann, das Oel jedesmal in der eben beschriebenen Weise vorher zu prüfen, weil man im regulären Fabrikbetriebe auf keine sehr auffallenden Verschiedenheiten im Gehalte an Phenolen stoßen wird. Wo man aber mit Oelen unbekannter Herkunft zu thun hat, wird man jene Probe immerhin anstellen müssen.

Nach Behrens[1]) beruht ein werthvolles „Geheimniß“ in Bezug auf die Fabrikation der krystallisirten Carbolsäure darauf, daß man das Oel nur mit einem solchen Quantum verdünnter Natronlauge behandelt, welches ungenügend ist, um alle Säuren zu lösen; es werde denn die Carbolsäure, als stärkste, zuerst aufgenommen. Wenn überhaupt, wird diese Reaction wohl kaum bei der ersten Behandlung des Mittelöls (Carbolöls) vorgenommen, gerade weil man dabei ganz im Dunkeln über die nöthige Menge der Natronlauge ist, vermuthlich erst bei der späteren Verarbeitung der rohen Carbolsäure. Diejenigen Theerdestillateure, welche nur rohe Carbolsäure darstellen, also die große Mehrzahl, haben ein Interesse daran, die Phenole möglichst vollständig zu extrahiren, und werden daher obiges Verfahren nicht anwenden.

Die specielle Vorschrift von C. Lowe[2]) (dem ersten Fabrikanten von reiner krystallisirter Carbolsäure) zur Behandlung auf Phenol ist folgende. Von einer Füllung der Theerblase mit 20 t Theer werden die ersten 200 Gall. (= 900 l) als Leichtbenzol abgeschieden, die nächsten 600 Gall. (= 2700 l) aber, welche 1,0 bis 1,005 specifisches Gewicht haben sollen, mit Natronlauge behandelt.

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 363. [2]) Aus Allen's Commercial organic analysis, p. 305.

Auf jede 200 Gall. (= 900 l) nimmt man 30 Gall. (= 135 l) Natronlauge von 1,34 specifischem Gewicht, welche vorher auf 150 Gall. (= 675 l) verdünnt worden sind (hierdurch muß eine Natronlauge von 1,068 oder ca. 6 Proc. NaOH entstehen) und rührt das Oel zwei Stunden mit der Lauge zusammen. Dann läßt man vier Stunden klären, zieht die alkalische Flüssigkeit ab und neutralisirt sie mit Schwefelsäure. Die rohe Carbolsäure sammelt sich oben an, wird abgeschöpft, in besonderen Behältern einige Tage abruhen gelassen und ist dann zur Versendung fertig. Das Aetznatron muß frei von salpetersauren Salzen sein.

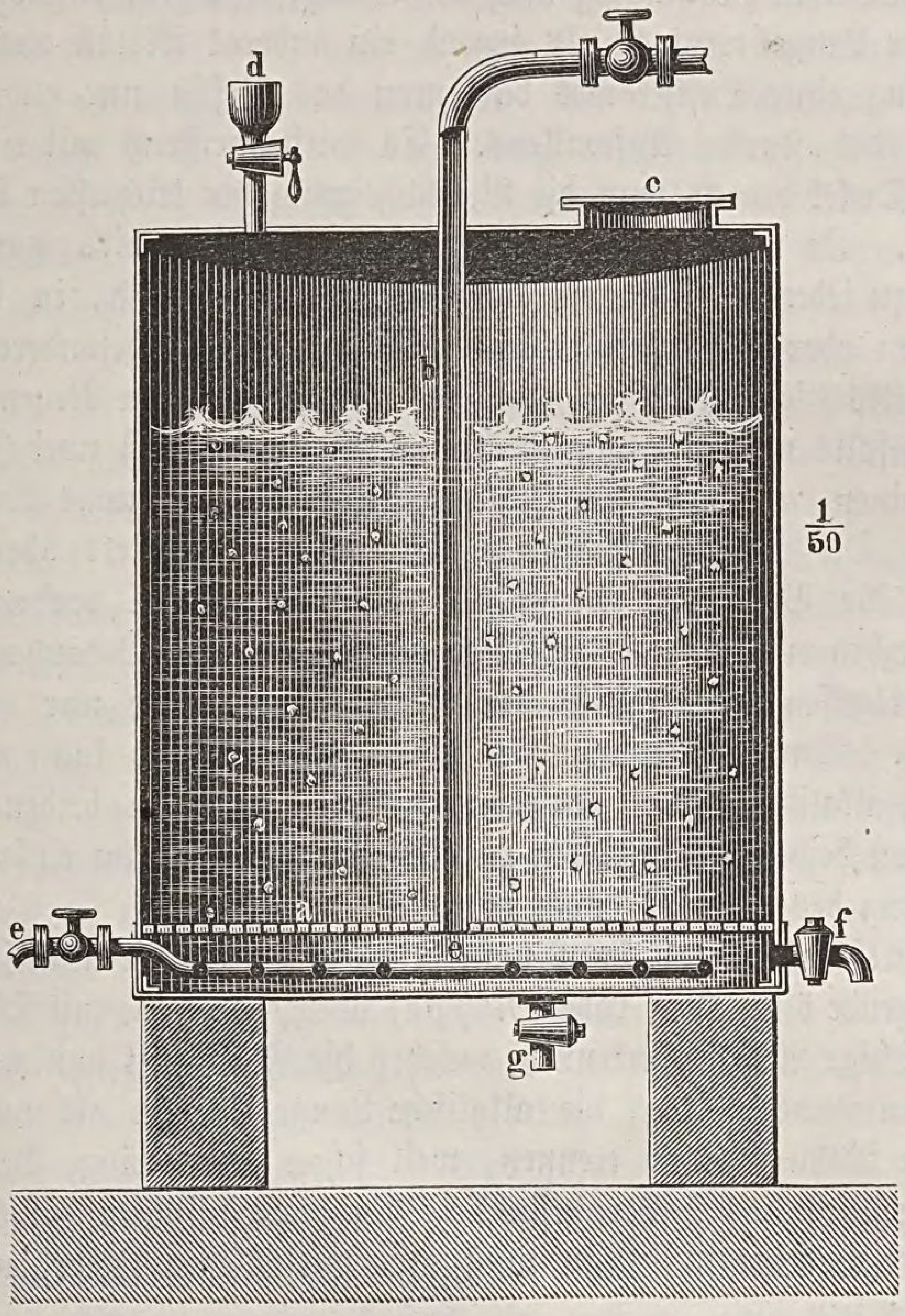
Bei Lowe's Vorschrift wird, wie man sieht, ziemlich stark verdünnte Natronlauge angewendet. Man muß in Bezug auf die Stärke der Natronlauge Folgendes festhalten: Je unreiner die Oele, desto schwächer sollte die Natronlauge sein, wenn man gutes Phenol erhalten will. Bei Rohbenzol (das jederzeit auch schon Phenole enthält) kann man ungescheut stärkere Lauge anwenden und bekommt doch daraus zwar wenig, aber besseres Phenol als aus dem Mittelöl. Manche Fabriken fangen deshalb die Waschung des Rohbenzols nicht wie früher mit Schwefelsäure, sondern mit Natronlauge von etwa 1,200 specifischem Gewicht an. Bei Mittelöl dagegen würde eine so starke Lauge schon viel Kohlenwasserstoffe, namentlich auch Naphtalin, auflösen, welche die Reinigung der Carbolsäure ungemein erschweren und leicht ihre Krystallisation ganz verhindern können; auch lösen sich darin Oele, welche die Tendenz haben, an der Luft nachzudunkeln und so das Phenol verderben. Hier muß man also schwache Lauge anwenden, und mag dafür die oben gegebene Vorschrift von Lowe wohl als zuverlässig angesehen werden, da ihm als Fabrikanten von reiner Carbolsäure nur daran gelegen sein konnte, ein möglichst gutes Rohproduct zu bekommen. Nach Watson Smith nimmt man Natronlauge von 18 bis 19° Tw. (1,090 bis 1,095 specifischem Gewicht) und zwar 33 Volumprocent davon für Schweröl (d. i. den in England davon als Carbolöl abgezogenen Theil, vgl. S. 113) und 40 Volumprocent für Leichtöl (Mittelöl).

Von einem süddeutschen großen Fabrikanten wird mir mitgetheilt, daß er zur Extraction der rohen Carbolsäure (mit etwa 50 Proc. krystallisirbarer Säure) Natronlauge von 30° Bé. (= 1,263) anwende, dann die Natronverbindung ausdampfe und mit Säure zersetze. Auf die Verwendung von schwächerer Lauge und auf fractionirte Extraction (vgl. S. 199) lege er nach seinen Erfahrungen keinen Werth, um so mehr auf die fractionirte Destillation der rohen Oele.

Die Vermischung des Carbolöls mit Natronlauge muß natürlich sehr gründlich geschehen, und mit Anwendung von gelinder Erwärmung auf 40 bis 50° durch eine Dampfschlange oder einen Dampfmantel vor sich gehen. Man bedient sich hierzu jetzt wohl in allen größeren Fabriken maschineller Einrichtungen, wie sie in der Paraffinindustrie schon früher allgemein gebräuchlich waren. In manchen Fabriken bewirkt man die Mischung dadurch, daß man beide Flüssigkeiten zusammen aus einem unteren nach einem oberen Behälter und immer wieder zurück pumpt. An anderen Orten wendet man liegende Cylinder mit schlecht leitender Umkleidung an, in welchen sich ein Rührwerk mit horizontaler Axe bewegt. Anderwärts wendet man stehende Apparate an, z. B. mit auf- und niedergehendem, von vielen Löchern durchbrochenem Stempel, wie sie

Hübner[1]) construirt hat. Näheres über mechanische Mischmaschinen findet sich im zehnten Capitel bei der chemischen Reinigung des Benzols. Wieder an anderen Orten wird das Umrühren durch Einblasen eines Luftstromes bewirkt, welcher durch ein Röhrenkreuz mit vielen Oeffnungen oder ein Siebblech in viele feine Strahlen zertheilt wird. Dieses Princip ist einmal darum zu empfehlen, weil dabei keine arbeitenden Maschinentheile in der Flüssigkeit selbst vorhanden sind, und kann deshalb gleich gut für Alkalien und für Säuren angewendet werden; zweitens darum, weil ohnehin die meisten Fabriken jetzt das Pumpen der Oele durch Luft-

Fig. 40.



druck bewerkstelligen und mithin ohnehin eine Luftcompressionspumpe (kleine Gebläsemaschine) vorhanden ist, welche jetzt das Pumpen, dann wieder das Rühren besorgen kann. Fig. 40 verdeutlicht diese Einrichtung etwas näher. *a* ist ein Siebboden, welcher zur Vertheilung der durch das 25 mm weite Luftrohr *b* eingeblasenen Luft dient, *c* Mannloch, *d* Hahntrichter zum Einfüllen der Oele und Laugen, *e* Dampfschlange, *f* Ablaßhahn etwas über dem Boden, *g* eben solcher

[1]) Dingl. Journ. **146**, 421.

im Boden selbst. Man stellt den Lufthahn so, daß kein Verspritzen, sondern nur ein gutes Aufwallen stattfindet [1]).

Nach Watson Smith mischt man Oel und Lauge 1 bis $1^1/_2$ Stunden durch; man probirt dann, ob dies genügt, indem man in einem 200 ccm fassenden Meßcylinder 140 ccm der alkalischen Lauge mit 14 ccm starker Schwefelsäure vermischt und stehen läßt; es sollten sich dann 10 bis 12 Proc. rohe Carbolsäure oben ansammeln. Wenn weniger als dies erscheint, muß man länger mischen.

Das Mischgefäß ist für diesen Zweck stets von Eisen (Kesselblech), aus welchem Metalle man zweckmäßig auch die Dampfschlangen, Luftröhren &c. macht, da es von der Lauge weniger als irgend ein anderes Metall angegriffen wird. Bei Anwendung eines Luftstromes darf man das Gefäß nur etwa zwei Drittel füllen, wegen des starken Aufwallens. Es wird meistens mit einem hölzernen oder eisernen Deckel bedeckt, um die Verflüchtigung der leichtesten Oele möglichst zu beschränken. Je nach dem Umfange der Fabrikation wird man das Absitzen der Lauge, wozu jedenfalls mehrere Stunden erforderlich sind, in demselben Gefäße vornehmen oder wird den Inhalt desselben in ein besonderes, am besten tiefer aufgestelltes Gefäß ablassen, um das Mischgefäß von Neuem brauchen zu können. Jedenfalls muß das zum Absitzen bestimmte Gefäß zwei (eiserne) Hähne besitzen; den einen, *a*, im Boden selbst, den anderen, *b*, etwas über dem Boden in der Seite. Die nicht angegriffenen Oele lagern sich stets über der Natronlauge, welche ihr Volum bei dieser Operation manchmal verdoppelt und sich intensiv schwarzbraun färbt. Man läßt zuerst durch den Bodenhahn *a* die alkalische Lauge ablaufen und schließt den Hahn, sobald auch nur eine Spur von Oel mitkommt. Dann öffnet man den oberen Hahn *b* und kann nun durch diesen sicher ganz alkalifreies Oel abziehen, während zwischen beiden Hähnen noch eine Schicht von beiden Flüssigkeiten zurückbleibt, die man am einfachsten bis zur nächsten Füllung des Gefäßes darin zurückläßt.

Nach Watson Smith kann man den Punkt, wo die alkalische Schicht in die darüber liegende ölige (von roher Naphta) übergehen will, mit Sicherheit durch das trübe, milchige Ansehen erkennen, welches die Flüssigkeit annimmt.

Es ist durchaus nöthig, die alkalische Lauge so rein als möglich von der ausgeschiedenen Rohnaphta zu trennen, weil schon eine geringe Beimengung der letzteren (namentlich das darin befindliche Naphtalin) später die Krystallisation der Carbolsäure verhindert. Man muß also gut absetzen lassen, und beim Abziehen vorsichtig sein.

Das von der Lauge abgezogene Oel (Rohnaphta), welches meist noch ein wenig der höheren Benzolhomologen, daneben aber sehr viel Naphtalin und endlich noch andere „indifferente“ Körper enthält, wird, wenn man nicht auf Naphtalin arbeiten will, einfach zu dem im nächsten Capitel zu behandelnden Leichtöl laufen gelassen und mit diesem zusammen aufgearbeitet. Es können sogar Umstände vorkommen, wo sich dies gar nicht lohnt, und wo man das Oel

[1]) Die Anwendung von comprimirter Luft zum Transportiren und Mischen von Flüssigkeiten ist näher besprochen von Ramdohr, Dingl. Journ. 216, 158.

gleich zum Schweröl gehen läßt; das hängt natürlich von der ursprünglichen Beschaffenheit des behandelten Mittelöles ab, wird aber seltener vorkommen. Wo man auf Naphtalin arbeitet, bildet gerade dieses Oel das beste Ausgangsmaterial dafür, wie wir es weiter unter beschreiben werden.

Die Lauge von Phenolnatrium etc., der man jedenfalls die beim Waschen von Rohbenzol, Leichtöl etc. erhaltene zusetzt, kommt nun meist direct zur Zersetzung mit Säure. In manchen Fällen folgt aber erst noch eine besondere Behandlung zur Abscheidung von Verunreinigungen. So soll man z. B. nach Vincent[1]) die Lauge mit dem 5- bis 6 fachen Volum heißen Wassers versetzen, um die aufgelösten Kohlenwasserstoffe auszuscheiden. Zu weit wird man darin nicht gehen können (vgl. S. 61), und es wird der Erfolg überhaupt davon abhängen, ob man von vornherein concentrirte oder schon verdünnte Lauge angewendet hatte. (Nach Vincent's Beschreibung wendet man zuerst concentrirte Lauge an.) Schnitzler[2]) empfiehlt als außerordentlich wirksam die Erhitzung der trüben, schwarzen Flüssigkeit in einer Kupferblase über starkem Feuer, die man so lange fortsetzt (bei 15 kg etwa 10 Stunden), bis das aus Wasser, Naphtalin, Oelen und Phenol bestehende Destillat milchig wird; das Thermometer zeigte dabei im Dampfe 170°. Die Hauptmenge des Phenols bleibt bei dem Natron zurück als eine beim Erkalten feste Masse. Die Masse wurde in der Blase selbst in Wasser gelöst und etwa auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt, von welchem die klare Lösung getrennt wurde. Dieselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Phenol dann aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergehenden Wassers wurde ein farbloses, flüssiges Phenol von Honiggeruch (?) erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirtes Phenol in wenigen Minuten erstarrte. Das zuletzt Uebergehende zeigte etwas mehr flüssige Theile und war schwach gelb gefärbt. Die Krystalle blieben nach dem Absaugen mit der Bunsen'schen Pumpe und Pressen zwischen Papier in einem verschlossenen Glase bei mäßigem Tageslichte Monate lang weiß; im offenen Glase erhielten sie bald einen violettröthlichen Schein und lösten sich schließlich zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Die Färbung wurde offenbar durch Staubtheilchen der Luft hervorgerufen (? s. u.).

Im Großen empfiehlt Schnitzler eine schmiedeeiserne Blase mit Zinn-, Blei- oder Kupferrohr anzuwenden und ein zweites Abzugsrohr mit Ventil tiefer unten anzubringen, zum Gebrauche im späteren Stadium der Destillation. Nicht genügend erhitztes Phenolnatrium liefert ein gelbes, unangenehm riechendes Phenol; das Wesentlichste ist eben die völlige Entfernung der die Färbung bedingenden Verunreinigungen durch Verjagen resp. Unlöslichmachen oder Verkohlen. Ein Versuch mit Phenolcalcium (überschüssigen Kalk enthaltend, der vielleicht schädlich war) gelang nicht, da die Masse schwammig wurde, die Hitze schlecht leitete und theerige Bestandtheile sowie Naphtalin zurückhielt.

Ein anderes Reinigungsverfahren ist in Muspratt-Stohmann's Chemie[3])

---

[1]) Payen, Précis de chimie industrielle, 6. Aufl., II, 961. [2]) Dingl. Journ. 214, 86. [3]) 3. Aufl., 6, 1181.

beschrieben. Man soll die Kreosotlauge (die rohe Phenolnatriumlösung) in große, oben offene Bottiche von Holz laufen lassen, auf deren Boden ein mit Löchern versehenes eisernes Dampfrohr liegt. Nach mäßiger Erwärmung der Lauge setzt man so viel frisch gelöschten Kalkbrei hinzu, bis die gesammte Flüssigkeit ganz undurchsichtig weiß erscheint. Dabei wird mit einer hölzernen Krücke durchgearbeitet und die Erwärmung 12 Stunden lang fortgesetzt. Schon nach einigen Stunden Erwärmung überzieht sich die Oberfläche der Kreosotlauge mit einer Haut, welche sich nach und nach in einen dichten, rothen, blasigen Schaum verwandelt. Derselbe besteht aus dem noch in der Lauge zurückgebliebenen Naphtalin, untermischt mit Kalk. Dieser Schaum wird mittelst eines durchlöcherten hölzernen Löffels sorgfältig entfernt; dies kann man auch zum Schlusse nach Abkühlung der Lauge thun. Es kann auf diese Weise alles Naphtalin bis auf eine ganz geringe Spur entfernt werden; nur ist die Höhe der Temperatur hierbei von außerordentlicher Wichtigkeit. Dieselbe darf nicht zu hoch gehalten werden, so daß die Flüssigkeit nicht in starke Wallung geräth. Vielleicht bildet hierbei der Kalk mit Naphtalin eine unlösliche Verbindung; vielleicht ist aber seine Wirkung eine rein mechanische, insofern das Naphtalin aus der durch einströmenden Wasserdampf sich verdünnenden Kreosotlauge sich an der Oberfläche unlöslich ausscheidet. Jedenfalls müssen die Bottiche unbedeckt bleiben und sich in einem ungeheizten Raume befinden. Nach vollständiger Entfernung des Naphtalins und Klärung der Kreosotlauge wird dieselbe sorgfältig von etwa auf dem Boden befindlichen Kalke abgezogen und zur Zersetzung mit Schwefelsäure abgelassen.

Vermuthlich sind alle diese Vorbereitungen durch Verdünnung, Behandlung mit Kalk 2c. gar nicht nöthig, wenn man das Mittelöl sofort mit verdünnter Natronlauge, etwa nach der Vorschrift von Lowe (S. 199) behandelt, weil diese eben viel weniger Kohlenwasserstoffe auflöst.

Es folgt jetzt die Zersetzung der phenolhaltigen Lauge mit Säure (meist Schwefelsäure, seltener Salzsäure) und Abscheidung der rohen Carbolsäure. Man wird diese Operation wohl fast regelmäßig in einem mit Blei ausgelegten Gefäße vornehmen, welches mit einem Waschapparate versehen sein kann; doch geht in diesem Falle auch das Mischen mit Handkrücken leicht und einfach von statten. Eisengefäße werden doch zu schnell angegriffen. Zur Zersetzung nimmt man meist Schwefelsäure. Die dabei entstehende Glaubersalzlösung ist wohl nirgends als solche zu verwerthen, und das herauskrystallisirende Glaubersalz ist auch sehr wenig werth. Man wird bei Anwendung verdünnter Natronlauge und 60grädiger Schwefelsäure sehr wenig von selbst auskrystallisirt bekommen, sondern muß dazu erst noch eindampfen. Stärkste (66grädige) Schwefelsäure zu nehmen, wie es manche Fabriken thun, hat gar keinen Zweck, schadet vielmehr durch die Bildung von Sulfophenolen, welche sich später bei der Destillation zersetzen und schweflige Säure in das Phenol hineinbringen. Beim Zusatze der Säuren muß man jedenfalls vorsichtig verfahren, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, und hört damit auf, wenn entschieden saure Reaction eingetreten ist. Die Arbeiter unterscheiden dies an der Farbenänderung, ohne Lackmuspapier anwenden zu müssen. Nach Watson Smith braucht man

auf 1000 Gall. Leichtöl (mit 400 Gall. Natronlauge von 1,090 behandelt) etwa 22½ Gall. Schwefelsäure von 1,74 specifischem Gewicht.

Man hat mehrfach versucht, statt reiner Schwefelsäure die bei der Reinigung der leichten Theeröle (s. Cap. 10) abfallende Säure zu verwenden, nachdem dieselbe durch Verdünnen mit Wasser der meisten aufgelösten theerigen Bestandtheile beraubt worden ist. Dieselbe ist aber immer noch sehr unrein, und man ist deshalb allgemein davon abgekommen, sie zur Zersetzung des Phenolnatriums zu verwenden, da die Verunreinigung des Phenols nicht durch die verhältnißmäßig unbedeutende Ersparniß für die Säure aufgewogen wird. Allerdings hatte man dabei auch im Sinne, die so lästige Reinigungssäure los zu werden, aber kann dies doch jedenfalls nie ganz thun. Der Vorschlag von E. Kopp, mit der Anwendung dieser Säure zur Zersetzung des Phenolnatriums noch deren Verarbeitung auf die darin aufgelösten Alkaloide zu verbinden, war von jeher aussichtslos, wie es wohl keines weiteren Beweises bedarf, wenn man die äußerst complicirte Mischung der Alkaloide und deren geringe Menge bedenkt.

Nach W. Smith verschmäht man in Lancashire sogar die frische Schwefelsäure aus Pyrit und wendet fast nur Säure aus Rohschwefel an (wohl aus unbegründetem Vorurtheile). Nach demselben habe man es vergeblich versucht, die Schwefelsäure durch die billigere (und wegen der Nichtausscheidung von Glaubersalz viel bequemere) Salzsäure zu ersetzen. Es bilde sich dann nämlich etwas Salmiak (?) und Chloride von Amiden, welche bei dem späteren Raffinirungsprocesse sich zersetzen und auf das Eisen der Destillationsblase wirken; es werde dann dnrch übergehendes Eisenchlorid die Carbolsäure ganz dunkel und schmutzig. Ammoniaksulfat habe diese Wirkung nicht. — Hier scheint doch entweder ein Vorurtheil oder (sehr wahrscheinlich) unrichtige Manipulation der Lancashirer Fabrikanten vorzuliegen, denn einige der besten deutschen Fabriken zersetzen ihr Phenolnatrium mit Salzsäure, auch solche, welche selbst die schönste krystallisirte Carbolsäure machen.

Nach dem Vorschlage von Lowe u. Gill[1]) soll man zur Zersetzung der alkalischen Phenollösungen schweflige Säure anwenden. Die wässerige Lösung der Bisulfite soll zur Krystallisation abgedampft oder wieder für schweflige Säure verwendet werden.

Man kann zur Zersetzung des Phenolnatriums statt der starken Säuren auch Kohlensäure anwenden. Nach Mills[2]) scheint dies in Schottland schon seit einigen Jahren zu geschehen; in Deutschland ist es schon seit vielen Jahren von J. Brönner[3]) ausgeführt worden. Wenn es wirklich möglich ist, die Zersetzung ohne zu großen Kohlensäureverlust vollständig zu machen, so ist der Vortheil ein sehr bedeutender gegenüber der Anwendung von starken Säuren. Erstens verliert man nicht, wie bei Anwendung starker Säuren, die Soda, sondern gewinnt sie ja als kohlensaures Natron wieder, und könnte dieses nach dem Kaustisiren stets von Neuem benutzen. Zweitens würde man nicht, wie bisher, ziem-

---

[1]) E. P. 1456, 1880. [2]) Destructive Destillation p. 17. Clift hat am 5. März 1880 ein englisches Patent (Nr. 967) darauf genommen, welches natürlich als solches keinen Werth hat, da die Sache nicht neu ist. [3]) Privat-Mittheilung.

lich viel Phenol mit den Laugen von Glaubersalz oder Kochsalz verlieren, welches darin entweder aufgelöst oder in feinsten Tröpfchen suspendirt ist; denn da die Laugen ja wieder kaustisch gemacht und von Neuem gebraucht werden, so wird auch das Phenol in denselben wieder gewonnen werden. Drittens würde man von vornherein alles Auswaschen des Phenols ersparen, und würde in diesem doch keine Mineralsäuren haben, welche vermuthlich es gerade sind, die auch schon in Spuren zur Bildung von Rosolsäure Veranlassung geben (S. 64) und dadurch die Röthung des Phenols veranlassen. Freilich setzt dies voraus, daß die Kohlensäure selbst völlig frei von stärkeren Säuren sei, was die in gewöhnlicher Weise dargestellte wohl selten ist; selbst die durch Verbrennung von Kokes oder im Kalkofen erzeugte enthält stets schweflige Säure. Ich würde daher vorschlagen, solche Kohlensäure gründlich mit Wasser zu waschen, oder die Kohlensäure lieber durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalkstein in Eisencylindern darzustellen. Um nicht zu viel davon zu gebrauchen, sollte man sie nicht nur durch einen Siebboden ꝛc. möglichst in der Flüssigkeit vertheilen, sondern sollte auch mehrere Zersetzungsgefäße anwenden, in denen sie methodisch ausgenutzt wird, so daß das frische Gas (welches bei Kalkofenkohlensäure etwa 25 bis 30 Volumprocente CO_2 enthält) stets mit schon großentheils zersetzter und das fast erschöpfte Gas mit frischer Lauge in Berührung kommt, nach dem Princip der Sodalaugerei. Es ist in dieser Weise z. B. technisch gelungen, Lösungen von Schwefelnatrium durch Kohlensäure ohne Ueberschuß der letzteren völlig zu zersetzen[1]). Uebrigens hätte man vor diesen und vielen anderen Fällen den großen Vortheil voraus, daß man nicht besonders erzeugte, möglichst sauerstofffreie Kohlensäure zu verwenden braucht, sondern beliebige Rauchgase verwenden kann, wenn dieselben nur gut gewaschen sind; Sauerstoff wird hier nicht nur nicht schädlich, sondern sogar nützlich wirken (s. unten).

Nach Abscheidung der rohen Carbolsäure muß man, wenn man irgend concentrirtere Lauge und zur Zersetzung derselben Schwefelsäure angewendet hatte, die sich unter der Carbolsäure ablagernde Glaubersalzlösung noch warm abziehen, damit sie nicht in dem Fällungsgefäße selbst krystallisirt. Salzsäure gewährt den Vortheil, daß diese Gefahr nicht leicht eintritt, und man daher länger warten kann, wodurch weniger Phenol mit der Salzlauge verloren geht. Das Abziehen bewerkstelligt man durch einen Bodenhahn, den man schließt, sobald Carbolsäure mitkommt, worauf man diese ganz rein aus einem etwas höheren Hahne ablassen kann (vgl. S. 202). Besser läßt man aber die Carbolsäure mindestens noch 24 Stunden für sich abruhen, um die Theilchen von darin suspendirter Salzlauge noch besser am Boden abzuscheiden; hierzu hat man im Bedürfnißfall ein besonderes Klärgefäß. Je länger man der Salzlauge Zeit geben kann, sich abzuscheiden, desto besser für die Qualität der Carbolsäure.

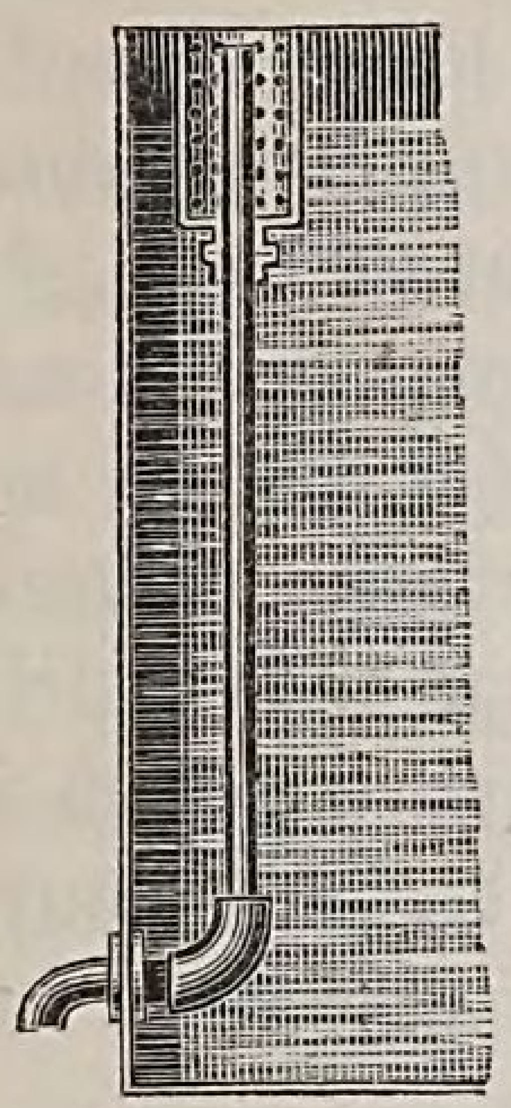
In vielen Fällen kommt die rohe Carbolsäure jetzt ohne Weiteres zur Verwendung (vgl. S. 199 Lowe's Vorschrift); in anderen Fällen wäscht man sie ein oder zwei Mal mit Wasser, um ihr die Mineralsäuren zu entziehen, was aber doch nie völlig gelingt. Da das Waschwasser ganz erhebliche Mengen von

---

[1]) Näheres in meinem Handbuche der Sodaindustrie, Bd. II, S. 309.

Carbolsäure auflöst, so darf man dasselbe keinesfalls wegwerfen, sondern muß es zum Auflösen der kaustischen Soda benutzen. Das Waschwasser sammelt sich über der Carbolsäure, und wird am besten durch ein Umlegerohr, Fig. 41, abgezogen, das sich allmälig niederlegen läßt und viel bequemer als ein Hebel wirkt.

Fig. 41.



Zuweilen wird die rohe Carbolsäure schon von dem ersten Fabrikanten destillirt, um sie den Anforderungen des Fabrikanten von reiner Carbolsäure (vgl. weiter unten Lowe's Vorschrift) anzupassen. Dann fängt man die Fraction zwischen 175 bis 205° oder auch 210° auf und verwendet diese als „rohe Carbolsäure". Die untere Fraction kommt zum Leichtöl, der Blasenrückstand zum Schweröl.

Rohe Carbolsäure sollte ein specifisches Gewicht von 1,050 bis 1,065 bei 15,5° C. haben. Bei Gegenwart leichter Theeröle ist ihr specifisches Gewicht oft nur 1,040 bis 1,045. Man kann ihren Gehalt an Phenolen annähernd (genauere analytische Methoden folgen unten) bestimmen, wenn man sie in einer graduirten Röhre nach und nach mit dem doppelten Volum 9 procentiger Natronlauge versetzt und gut schüttelt. [Hager[1]) empfiehlt weingeistige Kalilauge; nach Allen ist das hier beschriebene Verfahren besser.] Das Volum der neutralen Oele kann dann abgelesen werden; sie sind manchmal leichter, manchmal schwerer als die wässerige Schicht. Es ist, wie Hager zuerst vorschlug, zweckmäßig, dann noch ein dem der rohen Carbolsäure gleiches Volumen Ligroin zuzusetzen, wodurch die Abscheidung der wässerigen von der öligen Schicht schärfer wird; natürlich rechnet man das Ligroin von den Theerölen ab. Von irgend welcher Genauigkeit kann bei allen ähnlichen Proben schon darum nicht die Rede sein, weil die Natronlauge (besonders etwas concentrirte) auch indifferente Oele und Naphtalin etwas auflöst.

Folgendes Verfahren zur annähernden Analyse von roher Carbolsäure rührt von C. Lowe her und wird von den englischen Fabriken stets zu deren Werthbestimmung benutzt. Das specifische Gewicht der Säure soll zwischen 1,055 und 1,070 betragen. Man destillirt 1000 Grains (sage 200 ccm) des Musters aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann ein Oel. Wenn von diesem (abgesehen vom Wasser) 100 Grains (20 ccm) übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volum des Wassers ab und notirt, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl; im zweiten (wünschbareren) Falle kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbolsäure mit 50 Proc. der letzteren ansehen. Die nächste Fraction des Destillates fängt man auf, bis ihr Volum 625 Grains (sage 125 ccm) ausmacht; in der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und noch höhere Homologe desselben. Diese 125 ccm, welche bis 198° übergehen sollten, enthalten krystallisirbare Carbolsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen. Um dies approximativ festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5 und 24° C. liegen

[1]) Wagner's Jahresber. 1872, 675.

sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol in solchen Verhältnissen dar, daß sie den gleichen Erstarrungspunkt besitzt. Man kann auch gleich eine Serie Musterproben anfertigen und mit diesen vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen Carbolsäure hineinwirft; oder man läßt das Muster erstarren und bestimmt seinen Schmelzpunkt. Sollte durch ein Uebermaß von Kresylsäure das Erstarren ganz verhindert werden, so muß man noch einmal fractioniren, wobei man nur bis 190° geht.

Nach freundlicher Mittheilung von Dr. C. Weyl in Mannheim benutzt man zur Feststellung des Gehaltes an Phenolen in ölhaltiger, roher Säure, wie sie zu Imprägnirungs- und Desinfectionszwecken benutzt wird, meist eine Natronlauge von 30 bis 33° B. (= 1,263 bis 1,297). Stärkere Lauge zieht zugleich solche Körper aus, deren Natronverbindung in dem Laugengemisch unlöslich ist und sich als schwere Schicht zwischen dem ausgezogenen Oel und der Carbolsäure-Natronlauge ausscheidet. Diese (nicht näher untersuchten) Körper gehören zu den schwersten Bestandtheilen des Theeröles.

Watson Smith macht mir hierüber noch folgende Angaben. Kresol hält weniger Hydratwasser als Phenol zurück; daher giebt eine bessere, wenig kresolhaltige, rohe Carbolsäure mehr Wasser ab, als eine schlechtere; bei ersterer kommen bis 16 Proc. Wasser vor. Folgendes sind Analysen (nach Lowe's Methode) von roher Carbolsäure aus Theer von Manchester und Blackburn, beide von Wigan-Cannelkohle stammend.

	Blackburn	Manchester	Manchester
Wasser (Volumprocent)	12°	13°	15°
Erstes (wegzuwerfendes) Oel bis 185° siedend	11	11	10
Carbolsäure unter 190° übergehend . .	48	45	45
„ „ 195 bis 196° übergehend	13½	17½	17½
Erstarrungspunkt dieser 61½ bis 62½ Proc.	15	18	16¾

Nach demselben bekommt man aus je 1000 Gall. Leichtöl oder Carbolöl von Manchester-Theer etwa 50 Gall. rohe Carbolsäure.

Die Darstellung von reiner krystallisirter Carbolsäure[1]).

Auf S. 196 ist schon bemerkt worden, daß diese Fabrikation eine schwierige ist, deren Einzelnheiten noch theilweise geheim gehalten werden. Im Folgenden ist zusammengestellt, was darüber in der Literatur bekannt geworden ist, mit den Resultaten einiger eigenen Versuche des Verfassers.

[1]) Eigenschaften derselben S. 56.

Die rohe Carbolsäure, wie sie von den Theerdestillateuren geliefert wird, enthält Kresole, Wasser, Naphtalin, harzige Bestandtheile u. s. w. Am leichtesten läßt sich davon das Wasser entfernen; schon durch eine Destillation, bei welcher das Wasser fast ganz etwa bei 100° übergeht, worauf der Siedepunkt schnell steigt, so daß um 180° nur wasserfreies Phenol kommt. Noch sicherer kann man gehen, wenn man das durch einmalige Destillation von dem meisten Wasser befreite Rohproduct mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, natürlich aber nicht über dasselbe destillirt, sondern davon klar abzieht, da bei dem Siedpunkte der Carbolsäure das Chlorcalcium schon wieder Wasser abgiebt. Vickerdike[1]) empfiehlt, über 1 bis 2 Proc. entwässerten Kupfervitriol zu destilliren, den man (wie das Chlorcalcium) ja immer wieder regeneriren kann. Genau dieselben Dienste leisten aber auch einige (ca. zwei) Procent concentrirte Schwefelsäure (s. u.).

Die Destillation des Rohphenols erfolgt gewöhnlich in nicht zu großen (700 bis 1000 l fassenden) gußeisernen oder schmiedeeisernen Blasen von ziemlich geringer Höhe, damit die gebildeten Dämpfe sich rasch entfernen können. Die Heizung erfolgt wohl meist durch ein directes Feuer, mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme; man könnte auch ein Oelbad anwenden. Auch überhitzter Dampf (in Bleischlangen) kann angewendet werden. Andere empfehlen kupferne Blasen, welche sich allerdings namentlich dann besser eignen, wenn man das Phenol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit letzterer allein destillirt (s. u.). Die Blasen sind jedenfalls mit einem Thermometer versehen, dessen Quecksilbergefäß in der Höhe des Abzugsrohres liegt und dessen Scala natürlich nach außen hervorragt. Die Kühlschlange wird am besten aus Zink gemacht (s. o.).

Als Kitt für Mannlochdeckel empfiehlt Watson Smith einen Teig aus Leimlösung und theilweise gelöschtem Aetzkalk (Asbestpappe dürfte dem vorzuziehen sein!).

Beim Destilliren macht man etwa folgende Fractionen. Zuerst fängt man auf, was unter 180° übergeht; diese Fraction besteht großentheils aus Wasser und sich darüber ansammelnden Kohlenwasserstoffen, enthält aber schon ziemlich viel Phenol und wird deshalb aufgesammelt, um später umdestillirt zu werden. Die zweite Fraction, von 180 bis 205°, wird zur Krystallisation bei Seite gestellt; der Blasenrückstand geht entweder ohne Weiteres zum Schweröl, oder wird, wenn sich genug davon angesammelt hat, erst noch einmal rectificirt, um das unter 200° Uebergehende zu sammeln; oder man behandelt ihn von Neuem mit Natronlauge &c.

Die erwähnte Hauptfraction bringt man zur Krystallisation, indem man sie an einem möglichst kühlen Orte, etwa bei 8 bis 10°, sich selbst überläßt. Man kann als Krystallisirgefäße große, unten mit einem Hahne versehene Trichter anwenden; nach Beendigung der Krystallisation läßt man dann durch Oeffnung des Hahnes die Mutterlauge ablaufen, welche eine Lösung von Phenol in Kresol vorstellt und von Neuem der Destillation unterworfen wird. Das Ab-

---

[1]) Chem. News 16, 188.

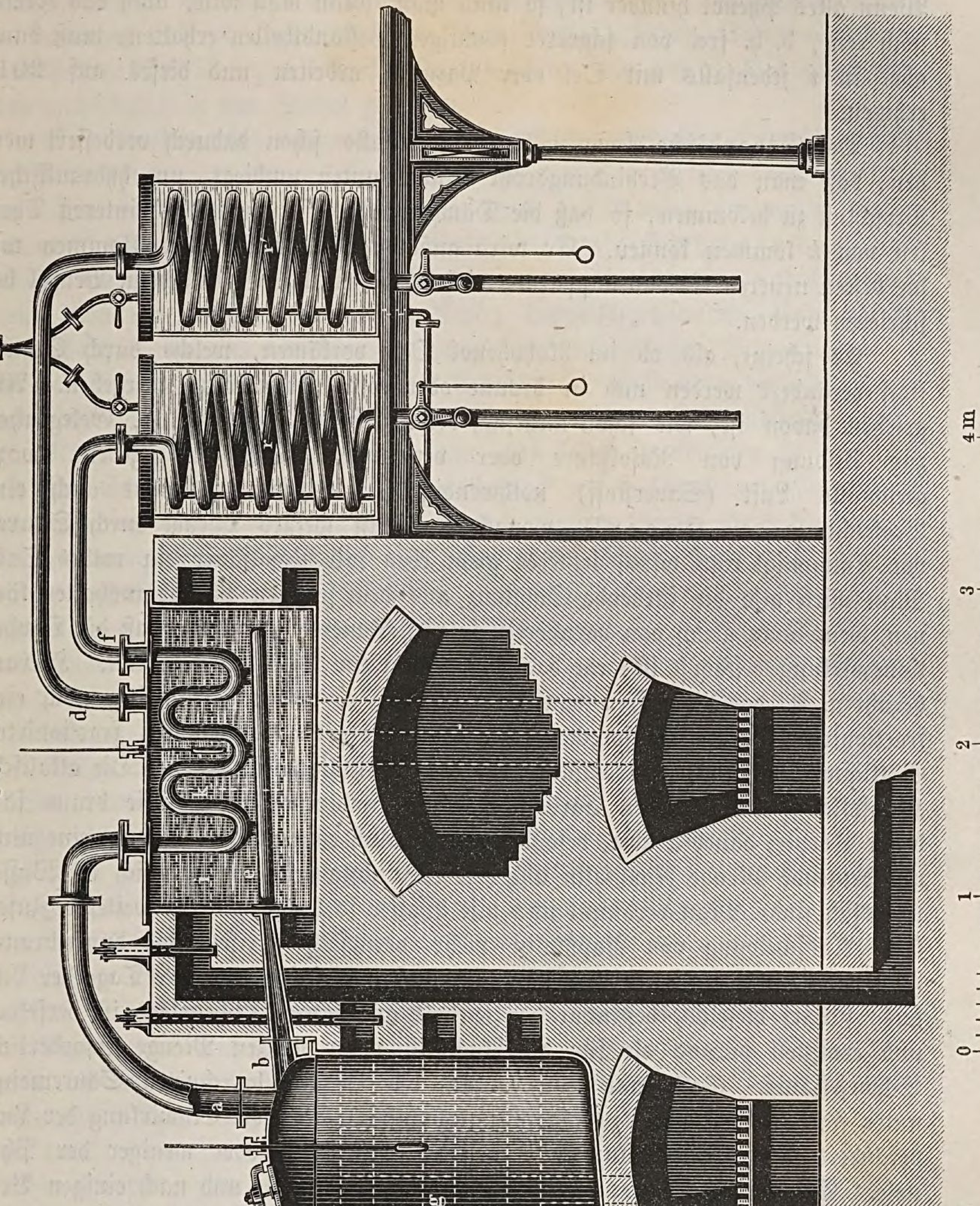
laufen der Mutterlaugen wird gewöhnlich durch Ausschleudern in einer Centrifuge befördert. In der wärmeren Jahreszeit wird man obige Temperatur manchmal durch Circulation von kaltem Wasser, manchmal nur durch eine Kältemischung erzielen können.

Sollte die erwähnte Fraction noch nicht krystallisiren wollen, was eintreten wird, wenn sie zu viel Kresol enthält, so muß man sie erst rectificiren und dabei das von 175 bis 185°, von 185 bis 195° und von 195 bis 205° Uebergehende für sich auffangen. Die erste Fraction (175 bis 185°) und die letzte (195 bis 205°) werden, wenn sich genug davon aufgesammelt hat, umdestillirt, und die Mittelfraction von 185 bis 195°, die man sicher wieder erhält, zu der obigen gegeben. Man sieht, daß sich keine allgemeinen Vorschriften aufstellen lassen, daß man vielmehr die Fractionen, welche sehr zahlreich werden, so gruppiren muß, wie sie zusammengehören, um die verschiedenen Homologen immer mehr von einander zu trennen und schließlich die Siedpunkte innerhalb weniger Grade constant zu bekommen, nämlich 184 bis 188° für Phenol und 200 bis 203° für Kresol. Das gewöhnliche krystallisirte Phenol siedet nämlich bei 186 bis 188°; wenn man auf das absolut reine, bei 182° siedende, arbeitet, muß man das Thermometer dem entsprechend beobachten.

Statt die obigen complicirten Rectificationen und Gruppirungen stets neuer Fractionen vorzunehmen, liegt es auf der Hand, daß man das bei der Spiritusfabrikation längst übliche, schon von Mansfield für die Trennung von Benzol und Toluol 2c. verwendete Princip der Dephlegmation hier ebenfalls anwenden kann, d. h. man kühlt bei der Destillation die Dämpfe theilweise ab, so daß die schwerer flüchtigen Körper immer wieder condensirt werden und in die Blase zurückfließen. Dieses Princip kann man natürlich in sehr verschiedener Weise durchführen. Wir werden in Cap. 10 sehen, wie es von Coupier und Anderen für die Benzolhomologen angewendet wird, beschreiben aber hier nur den Apparat, welchen Girard für die Trennung von Anilin und Toluidin vorgeschlagen hat, und welcher sich auch zu unserem Zwecke eignen muß, da die in Frage kommenden Siedpunkte fast dieselben wie in jenem Falle sind. In Fig. 42 bedeutet *g* einen Kessel mit Ablaßrohr *t*, Mannloch *h*, Thermometer, Dampfabzugsrohr *a* und einem Rohre *b* zum Wiederzufließen der im Separator *k* condensirten Flüssigkeit. Dieser Separator, aus Bleiröhren bestehend, liegt in einem mit reinem Phenol oder mit Oel oder Paraffin gefüllten Troge *i*, welchen man durch ein besonderes Feuer erhitzen kann und welcher oben mit einem Deckel bedeckt ist, in dem ein Thermometer und ein Rohr *d* eingesetzt ist, das bei Anwendung von Phenol zu der Kühlschlange *r'* oder bei der von Oel oder Paraffin in ein Kamin führt. Der Separator selbst steht durch ein Rohr *f* mit einer anderen Kühlschlange *r* in Verbindung.

Wenn man nun den Kessel *g* heizt, so kommen die Dämpfe nach *k* hinüber und erhitzen zunächst den Inhalt von *i* bis zum Siedpunkt des Phenols. Man beschleunigt dies, wenn man gleich von Anfang an *i* bis nahe an diesen Punkt erhitzt. Der in *i* entwickelte Phenoldampf wird im Kühlrohr *r'* condensirt. Die durch die Windungen von *k* hindurchstreichenden Dämpfe separiren sich hier in flüssiges Condensat (wesentlich Kresol), das sich unten in *e* ansammelt und

Fig. 42.



nach *g* zurückfließt, und Dämpfe von reinem Phenol, welches in *r* condensirt wird. Wenn alles Phenol hinüber ist, so kann man, wenn man will, auch das Kresol noch rein, d. h. frei von schwerer flüchtigen Bestandtheilen erhalten, muß dann aber in *i* jedenfalls mit Oel oder Paraffin arbeiten und dieses auf 201° erhitzen.

Der Girard'sche Apparat könnte jedenfalls schon dadurch verbessert werden, daß man das Verbindungsrohr *b* nach unten umbiegt, um hydraulischen Verschluß zu bekommen, so daß die Dämpfe nicht sofort nach den hinteren Theilen von *k* kommen können. Er wird außerdem keinesfalls so vollkommen wie die besten neueren Colonnenapparate wirken, die im 10. Capitel beim Benzol beschrieben werden.

Es scheint, als ob im Rohphenol Oele vorkämen, welche durch Sauerstoff verändert werden und in braune oder rothe Brandharze übergehen. Abgesehen davon ist, wie schon mehrfach betont (S. 58, 64, 206), Gelegenheit zur Bildung von Rosolsäure oder verwandten Körpern gegeben, wozu gleichfalls Luft (Sauerstoff) nothwendig ist. Hiermit stimmt auch eine Beobachtung von Hager[1]), wonach ein sonst weißes Phenol durch Spuren von Ammoniak roth wird; letzteres giebt eben mit Rosolsäure ein rothes Salz. Man wird also die färbende Substanz aus dem fertigen Phenol aushalten können, wenn man gleich von vornherein so viel Sauerstoff zuführt, daß die Oxydationswirkung erschöpft ist, ehe das Reinphenol zur Destillation kommt. Hierauf beruht u. A. das Verfahren von H. Müller[2]), welcher gleichzeitig noch eine fractionirte Fällung (entsprechend der von Behrens erwähnten fractionirten Sättigung) der rohen Carbolsäure vor der Destillation einschiebt. Die alkalische Kreosotlauge enthält neben Carbolsäure einige andere oxydirbare, sie braun färbende Körper, daneben aber, besonders in ziemlich concentrirter Lösung, eine nicht unbedeutende Menge Naphtalin und andere Substanzen, die für sich in Wasser unlöslich sind. Man verdünnt nun mit Wasser so lange, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr verursacht[3]), setzt die dunkelbraune Flüssigkeit unter häufigem Umrühren in flachen Gefäßen mehrere Tage der Luft aus, filtrirt dieselbe, bestimmt den Gehalt an Säuren (Phenolen) in derselben und ermittelt daraus die für die Ausfällung der ganzen Menge erforderliche Schwefelsäure. Setzt man nun ca. $^1/_6$ bis $^1/_8$ der berechneten Säuremenge unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz aus, gemengt mit mehr oder weniger der Phenole. Ein zweiter Säurezusatz fällt hauptsächlich Kresol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, daß durch die dritte und letzte Ausfällung fast reines Phenol erhalten wird, das schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Zur Entfernung des Wassers läßt man über das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol einen Strom trockner Luft gehen. Es ist gewöhnlich von einer unangenehm riechenden Substanz begleitet, welche

---

[1]) Pharmac. Centralhalle 1880, 77. [2]) Dingl. Journ. **179**, 461.

[3]) Dieser Punkt ist nicht leicht zu treffen; es ist jedenfalls vorzuziehen, wie oben stets betont, von vornherein eine verdünnte Natronlauge anzuwenden.

nach Müller eine Schwefelverbindung der Phenole ist und durch Zusatz von wenig Bleioxyd vor der Destillation entfernt werden kann. Solche Schwefelverbindungen sind jedenfalls schon im Theer fertig gebildet, können aber durch unvorsichtige Ausfällung mit starker Schwefelsäure, wie auf S. 204 angegeben, noch nachträglich in das Phenol gelangen.

Das Aussetzen der Lauge an der Luft in flachen Schichten unter Umrühren, wie es Müller empfiehlt, würde jedenfalls für den Fabrikbetrieb durch Einblasen eines fein vertheilten Luftstromes, oder durch Herablaufen in einem Kokesthurme u. dgl. ersetzt werden müssen. Nach Muspratt-Stohmann's Chemie[1]) erreicht man denselben Zweck, die Oxydation der Brandharze, einfacher durch Zusatz von ein wenig ($^1/_5$ bis $^1/_3$ Proc.) doppeltchromsaurem Kali zu der rohen Carbolsäure und der zur Zersetzung desselben nöthigen Schwefelsäure in der Destillirblase und anfangs mäßiges Erwärmen. Destilliren die Theersäuren noch nicht ungefärbt über, so muß man mehr chromsaures Kali anwenden.

Nach des Verfassers Versuchen kann man selbst im Kleinen in der That aus einer Carbolsäure, welche trotz Entwässerung mit Chlorcalcium und richtiger Fractionirung nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, durch Destillation über ein wenig chromsaures Kali und etwas mehr Schwefelsäure, als zur Zersetzung derselben nöthig ist, ein weißes, gut krystallisirendes Product erhalten, welches einen um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt (ca. 35°) zeigte, als eine sonst genau ebenso behandelte, aber nur mit 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, ohne Kaliumbichromat, destillirte Probe. Im Großen hätte man natürlich einen noch höheren Schmelzpunkt erhalten können.

Durch die beschriebenen Methoden kann man zwar krystallisirtes Phenol erhalten, aber es wird kaum gelingen, ganz reine Carbolsäure zu gewinnen; gewiß nicht solche, welche weiß bleibt. Der Destillation in metallenen Apparaten folgt daher jedenfalls eine Rectification des krystallisirten Phenols aus Glasretorten oder aus einer Kupferretorte mit porcellanenem oder silbernem Helm und mit thönerner oder silberner Kühlschlange. Unedle Metalle müssen bei dieser letzten Destillation unbedingt vermieden werden, weil schon die geringsten Spuren von Kupfer, Eisen, Blei ꝛc. färbend wirken. Man fängt dann das Condensat in Glasflaschen auf und gießt es in die zum Versandt bestimmten Blechbüchsen, welche bis auf eine kleine Oeffnung verschlossen sind, durch die der Fülltrichter hineinragt. Nach einigen Tagen Stehens erfolgt die Krystallisation von selbst, oder durch einen Stoß. Man läßt dann die Mutterlauge durch Umkehren der Büchse abtropfen, füllt von Neuem reine Carbolsäure ein, welche nun sehr schnell krystallisiren wird, läßt die Mutterlauge wieder ablaufen und setzt dieses fort, bis die ganze Büchse mit fester Carbolsäure gefüllt ist, worauf man die Oeffnung zulöthet.

Auch bei dieser Rectification wird es nicht immer gelingen, eine Carbolsäure zu erzeugen, welche am Lichte und bei Gegenwart von Luft nicht roth würde; vielleicht wird sie sogar gleich mißfarbig ausfallen, und man sollte die letzte Rectification erst vornehmen, nachdem man sich überzeugt hat, daß das dazu bestimmte

---

1) 3. Aufl., 6, 1182.

Phenol beim Stehen sich nicht färbt. Wenn es dieses thut, so muß es auf eine der oben beschriebenen Arten nochmals gereinigt werden.

Die folgenden ausführlichen und zuverlässigen Mittheilungen über die Fabrikation der reinen Carbolsäure, wie sie in Lancashire ausgeführt wird, verdanke ich Herrn Watson Smith.

Die rohe Carbolsäure aus den Theerdestillationen wird in niedrigen, cylindrischen schmiedeeisernen Blasen, von 0,825 m Durchmesser und 0,675 m Höhe, mit einem 0,150 m weiten Helm und Thermometer, destillirt. Die Kühlschlange muß von Zink sein; Blei, Kupfer und Zinn haben sich nicht bewährt. Man macht drei verschiedene Fractionen: 1. Wasser mit etwas Oel, 2. krystallisirbare Oele, 3. nicht krystallisirbare Oele, kresol- und naphtalinhaltig (vgl. Lowe's Vorschrift S. 199). Die zweite Fraction sollte bei gutem Oele krystallisiren. Man vermischt sie gründlich mit zwei (bei schlechterem Oele mit bis vier) Gewichtsprocenten stärkster Schwefelsäure. Man sollte nie mehr als nöthig Schwefelsäure anwenden, keinesfalls über 4 Gew.-Proc., und nur einmal damit behandeln; sonst krystallisirt das Oel später nicht. Hierbei wird das Rohphenol dunkler, roth und merklich warm. Die Mischung wird ohne Aufenthalt (dies ist sehr zu beachten!) sofort in die Blase gegossen und destillirt. Die Destillation fängt oft schon zwischen 150 und 160° an, und das Destillat krystallisirt manchmal von Anfang an. Vor 175° kommt nicht viel herüber, und dies wird besser abgesondert. Zwischen 175 und 185° kommt das Meiste herüber; der Blaseninhalt beginnt dann schon zu verkohlen, und man hält inne. Man läßt nun das Destillat einige Stunden zur Abkühlung und Krystallisation stehen und läßt dann die Krystalle mehrere Tage abtropfen, indem man von Zeit zu Zeit die oberste, trockne Schicht fortnimmt. Man muß durchaus vermeiden, zu einer schon erstarrten Masse wieder flüssiges Destillat laufen zu lassen, wodurch die gebildeten Krystalle theilweise aufgelöst werden. Auch muß man darauf sehen, daß die Krystallnadeln nicht zu sehr gedrückt werden. Das von den Krystallen abtropfende Oel nennt man dort „Phenylen". Man destillirt es von Neuem, läßt das Destillat krystallisiren, die Krystalle abtropfen, destillirt das abtropfende „Phenylen" noch einmal, und wiederholt die ganze Behandlung ein drittes Mal, aber immer ohne neue Behandlung mit Schwefelsäure. Bei der Rectification des „Phenylens" läßt man jedesmal $1\frac{1}{2}$ bis 2 Gall. auf je 20 Gall. in der Retorte zurück. Dieser Antheil, welchem man dort den Phantasienamen „Tereben" gegeben hat, würde das Krystallisiren der Carbolsäure verhindern. Wenn man durch zwei oder drei Rectificationen die Carbolsäure aus dem „Phenylen" möglichst extrahirt hat, so läßt man das zuletzt Abtropfende als „schlechtes Phenylen" zurückgehen.

Die wie oben angesammelten abgetropften Krystalle schmilzt man bei mäßiger Wärme und destillirt aus einer Eisenretorte mit Kühlrohr von Zink. Das erste, wasserhaltige Product wird verworfen; der Rest wird in Flaschen oder anderen Gefäßen aufgefangen und erstarrt bald zu einer weißen Krystallmasse, welche als „reine käufliche Carbolsäure" (pure commercial carbolic acid) in den Handel geht. In der Retorte bleibt ein wenig Rückstand, den man als „Terebenöl" bezeichnet. Ein reineres Product als das obige wird

erhalten, indem man die Flaschen mit den Hälsen nach unten aufstellt, abtropfen läßt, die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbade schmilzt und in neue, ganz reine und trockne Gefäße gießt, wo die Flüssigkeit zu einer compacten, ganz weißen Masse erstarrt. Diese geht als raffinirte käufliche Carbolsäure (finished commercial carbolic acid).

Die reinste Säure, raffinirte medicinische Carbolsäure (finished medical carbolic acid), wird aus den oben erwähnten, durch Abtropfen von dem „Phenylenöl" befreiten Krystallen (von der Destillation mit Schwefelsäure) folgendermaßen bereitet. Man schmilzt sie in einer Glasretorte, setzt ein wenig eines gepulverten und gut gemengten Gemisches von gleichen Theilen doppeltkohlensauren Natrons und reiner Bleiglätte oder Mennige zu, läßt damit etwas stehen und destillirt. Das erste, wasserhaltige Destillat wird abgesondert, das Uebrige in einem reinen trocknen Gefäße aufgefangen. Die hier entstehenden Krystalle schmilzt man im Wasserbade und gießt in reine, trockne Flaschen, wo ganz reine, weiße Carbolsäure auskrystallisirt.

Ausbringen an reinen Producten aus Roh-Carbolsäure.

Folgende Tabelle ist zusammengestellt aus Angaben in Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 6, 1184:

Herkunft des Theeres	Natur des Rohöles, das mit Natronlauge behandelt und mit Schwefelsäure zersetzt wurde	Reines Product von 186 bis 203° Siedpunkt Proc.	Hiervon krystallisirte Carbolsäure Proc.	Flüssige Carbol- und Kresylsäure Proc.
Süddeutschland . . .	Leichtöl	34,7	13,1	21,6
"	Schweröl	44,8	—	44,8
Sachsen	Leichtöl	33,1	13,9	19,2
Sachsen, Rheinland und Wien	?	30,4	6,0	24,4
Diverse	Leichtöl	43,7	29,8	13,9
Süddeutschland und Sachsen	Leichtöl	41	28	13

Der beträchtliche Abgang beim Raffiniren von Rohkreosot (der rohen Carbolsäure) erklärt sich aus dem Gehalte an Brandharzen, neutralen beigemengten Kohlenwasserstoffen (namentlich Naphtalin), über 203° siedenden Theersäuren und Arbeitsverlust.

Nach Wurtz[1]) ist in verschiedenen Theeren folgende Menge von Phenol enthalten (wobei wohl nicht nur wirkliches Phenol, C_6H_6O, sondern alle „Theersäuren“ gemeint sind):

Theer von Wigan Cannel Coal	14	Proc.
„ „ Staffordshire Steinkohle . . .	9	„
„ „ Newcastler Steinkohle . . .	5	„
„ „ Boghead	5	„
„ „ gewissen Torfarten . .	15 bis 20	„

Nach Häussermann[2]) liefern deutsche Theere durchschnittlich 5 bis 6 Proc. Phenol. Dies bedeutet wohl auch alle Phenole zusammen; von reiner Carbolsäure dürfte man kaum mehr 2 Proc. vom Theer bekommen.

Bestimmung der Carbolsäure[3]).

Diese geschieht am genauesten in Form von Tribromphenol, welches auf Zusatz von Bromwasser zu Phenol oder dessen Lösungen quantitativ ausgeschieden wird. Es erscheint in weißen, sternförmig gruppirten Nädelchen von eigenthümlichem Geruch, schmelzend bei 95°, unlöslich in Wasser, Säuren und etwas verdünntem Alkohol, löslich in Alkalien, Aether und absolutem Alkohol. Man braucht daher das Phenol oder dessen Lösung in Wasser oder wässerigem Alkohol nur anzusäuern und mit Bromwasser zu versetzen, bis die Flüssigkeit eine bleibende gelbe Farbe angenommen hat. Es ist am besten, wenn man erwärmt, bis der Niederschlag zu einem Oele schmilzt und dann wieder abkühlen läßt; dann erstarrt das Product zu einem Kuchen, welchen man leichter abwaschen, trocknen und wiegen kann. Wenn viel Kresol vorhanden war (das gleichfalls ein unlösliches, aber flüssiges Tribromderivat giebt), so ist der Niederschlag eine klebrige Masse. 100 Thle. $C_6H_2Br_3(OH)$ entsprechen 28,4 Thln. $C_6H_5(OH)$.

Statt das Tribromphenol gewichtsanalytisch zu bestimmen, was wegen seiner Flüchtigkeit bei 100° seine Schwierigkeiten hat, kann man dieses nach Koppeschaar[4]) maßanalytisch genau thun. Allen verfährt hierin in folgender Weise. Man löst ein bestimmtes Gewicht des Musters in Wasser auf, nimmt so viel heraus, daß es 0,1 g der urspünglichen Substanz entspricht, und giebt dies in eine 250-ccm-Flasche mit Glasstopfen. Ferner setzt man zu 7,0 ccm Normalnatronlauge (= 0,040 g NaOH im Liter) nach und nach so viel Brom, bis bleibende gelbe Farbe entsteht, und kocht, bis das überschüssige Brom ausgeschieden und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Sie enthält nun 5 Mol. Bromnatrium auf 1 Mol. bromsaures Natron. Nach völliger Abkühlung setzt man sie zu der Phenollösung, fügt unmittelbar 5 ccm reine concentrirte Salzsäure zu, setzt sofort den Stopfen auf und schüttelt einige Zeit. Die eintretende Reaction ist:

---

1) Dictonnaire de Chimie, II, 820. 2) Ind. d. Theerfarbstoffe S. 17.

3) Die Methoden zur ungefähren Werthschätzung der rohen Carbolsäure sind schon S. 193, 199, 207 angeführt worden; die qualitativen Reactionen auf Phenol S. 58.

4) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, S. 233.

1. $NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 6\,Br + 3\,H_2O$,
2. $C_6H_6O + 6\,Br = C_6H_3Br_3O + 3\,HBr$.

Was in der Reaction 1. an Brom mehr frei wurde, als in 2. vom Phenol wieder gebunden wurde, muß jetzt noch frei sein. Man bestimmt es, indem man Jodkalium zusetzt und das frei werdende Jod mit einer $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron (Thiosulfat) titrirt:

3. $2\,KJ + Br_2 = 2\,KBr + J_2$,
4. $J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$.

Zu diesem Zwecke läßt man die Flasche 15 oder 20 Minuten stehen, setzt eine Lösung von etwa 1,25 g Jodkalium (frei von Jodsäure) zu, steckt den Stopfen wieder ein, schüttelt und läßt etwas abruhen. Dann gießt man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, wäscht nach, setzt ein wenig Stärkelösung zu und läßt $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung aus einer Bürette einlaufen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. (Besser wird man thun, mit dem Zusatze der Stärkelösung zu warten, bis die Flüssigkeit nach Zusatz von Thiosulfat nur noch hellgelb ist.) Die Berechnung ist folgende. 7,0 ccm Normalnatron neutralisiren 0,560 Brom, und alles dieses wird durch die Salzsäure wieder freigemacht; 0,1 g reines Phenol würde hiervon 0,4068 g brauchen und 0,1532 g übrig lassen; dieses würde so viel Jod frei machen, daß dadurch 19,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfat zersetzt würde. Jeder Cubikcentimeter Thiosulfat über diesen Betrag hinaus gebraucht zeigt 0,00197 g Verunreinigungen in 0,1 g des Musters, also 1,97 Proc. an.

Koppeschaar wendete ursprünglich eine Bromlösung von unbekannter Stärke an und ermittelte deren Bromgehalt durch Titriren mit Jodkalium und Thiosulfat. Da man hierbei nicht jedesmal die Bromlösung von Neuem zu bereiten braucht, wie in Allen's Modification, so ist Koppeschaar's ursprüngliches Verfahren sicher vorzuziehen, wenn man öfters Bestimmungen dieser Art zu machen hat. (Vgl. auch Waller, Chem. News 43, 152.)

Degener[1]) titrirt mit, unmittelbar vorher selbst titrirtem, Bromwasser, mit Anwendung von Jodkaliumstärkepapier als Indicator für den Bromüberschuß.

Leube[2]) beschreibt eine colorimetrische Probe mit Eisenchlorid, welche aber jedenfalls nur annähernde Resultate ergeben kann.

Nietsch[3]) empfiehlt die Analyse der Carbolsäure durch Umwandlung in Sulfosäure; Darstellung von deren Blei- oder Barytsalz und Bestimmung des Baryts oder Bleies in deren Lösung durch Schwefelsäure. Dieses Verfahren kann schon darum keine genauen Resultate geben, weil keine Garantie dafür gegeben ist, daß nur Monosulfosäure entsteht.

In jedem Falle muß man bedenken, daß Kresol ganz dieselben Reactionen wie Phenol giebt, und daß das Brom, welches 1,000 Phenol anzeigt, 1,106 Kresol anzeigen würde.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 17, 390; Wagner's Jahresber. 1878, 1063.
[2]) Dingl. Journ. 202, 308. [3]) Wagner's Jahresber. 1879, 1036.

Anwendungen der Carbolsäure.

Im reinen Zustande wird das Phenol in der Farbenfabrikation angewendet, namentlich zur Darstellung der Pikrinsäure und des Corallins. Auch eine Anzahl von Azofarbstoffen sind schon damit dargestellt worden, und es ist ganz sicher, daß diesem Körper, wie auch seinen Homologen, viele weitere Anwendungen in diesem Gebiete bevorstehen. Dagegen ist es sehr fraglich, ob es sich je lohnen wird, das Phenol zum Ausgangspunkte für Rosanilin und dessen Derivate zu verwenden, wie man es vorgeschlagen hat.

Weitaus die größte Menge der Carbolsäure wird verwendet zur Ausnutzung ihrer antiseptischen Eigenschaften. Zur Desinfection von Latrinen, von Viehställen bei Seuchen, selbst von menschlichen Wohnungen ist vermuthlich die kresolhaltige Säure, deren geringere Sorten flüssig sind, ebenso werthvoll als das reine krystallisirte Phenol; ebenso zur Conservirung von Rindshäuten, Knochen 2c., z. B. für überseeischen Transport. Die Holzimprägnation mit schwerem Steinkohlentheer beruht wenigstens theilweise auf demselben Princip. Die Conservirung von Fleisch auf diesem Wege ist auch oft vorgeschlagen worden, dürfte aber wegen des hartnäckig anhaftenden Geruches und beißenden Geschmackes der Carbolsäure kaum praktisch sein. Auch zur Conservirung des Rübensaftes hat man sie vorgeschlagen [1]).

Für medicinische Zwecke, also namentlich für inneren Gebrauch, aber auch für Lister's antiseptische Wundbehandlung, zum Reinigen der Instrumente, der Hände, Kleider 2c., zieht man jedenfalls stets die ganz reine krystallisirte Carbolsäure vor, schon wegen ihrer leichteren Löslichkeit und ihres weniger unangenehmen Geruches, den man sogar durch sehr wenig Geraniumöl u. dgl. ganz maskiren kann [2]).

Was die Löslichkeit betrifft, so stellt es sich heraus, daß manche Phenole von etwas niedrigerem Schmelzpunkte als andere, doch eine größere Löslichkeit besitzen, als die letzteren — augenscheinlich weil die Erniedrigung des Schmelzpunktes mehr von einem Gehalte an Wasser, als von dem an Kresol herstammte. Man begnügt sich damit, wenn das Phenol mit 19 Thln. Wasser von Mitteltemperatur eine klare Lösung giebt.

Rohres carbolsaures Natron wird unter dem Namen „house preservatory" als Mittel gegen Hausschwamm verwendet [3]).

Carbolsäurepräparate.

Diese sind meist Mischungen von roher Carbolsäure mit Kalk, häufig von geringem Desinfectionswerthe, von denen hier nur einige erwähnt werden können.

---

1) Cunisset, Bull. Soc. Chem. 1874, 21, 47.

2) Vergl. hierüber, sowie auch über die Löslichkeit und andere Eigenschaften des reinen Phenols das zweite Capitel, S. 57 ff.

3) Wagner's Jahresber. 1872, 826.

Macdougall's desinfecting powder besteht aus einer Mischung von roher Carbolsäure mit unreinem schwefligsauren Kalk, dargestellt durch Leiten von schwefliger Säure über erhitzten Kalkstein. — Calvert's Carbolic Acid powder besteht aus einer Mischung von Carbolsäure mit dem kieseligen Rückstande von der Behandlung des Kaolins mit Schwefelsäure (wie in der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde). Man bestimmt ihren Gehalt an roher Carbolsäure (der 12 bis 15 Proc. betragen sollte, oft aber weit darunter ist) durch Destillation von 100 g in einer Glasretorte und Abscheidung des öligen Destillates von dem wässerigen. Ersteres sollte wenigstens mit Natronlauge geprüft werden (nach S. 207), da es oft zur Hälfte aus werthlosen, indifferenten Theerölen besteht. Das wässerige Destillat enthält freilich auch noch Phenole, so daß eine Bestimmung derselben mit Brom kaum zu umgehen ist. Die mit Kalk bereiteten Desinfectionspulver muß man vor der Destillation mit Schwefelsäure eben sauer machen. Neuerdings bringt Calvert's Firma auch ein 50 procentiges Präparat in Tafeln in den Handel [1]).

Die Sü vern'sche Desinfectionsmasse besteht aus Kalk, Chlormagnesium und Theer [2]), gehört also nur indirect hierher.

J. F. Holtz' Phenolith (D. R. P. 6498) wird dargestellt durch Auflösung von entwässerter Borsäure in Phenol oder Kreosot, die davon bis zu 40 Proc. aufnehmen; die Masse, von zäher Extractconsistenz, läßt sich durch Zusatz von wenig Kochsalz, Borax oder Salpeter in Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt verwandeln.

Carbolseife sollte 10 Proc. Carbolsäure enthalten, verliert übrigens mit der Zeit davon durch Abdunsten. Die geringeren Sorten enthalten hauptsächlich Kresol. Um den Gehalt an Phenolen zu bestimmen, löst man 10 g der Seife in 100 ccm verdünnter Natronlauge in der Hitze auf, setzt 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung zu, erhitzt von Neuem und läßt erkalten. Die ausgesalzene Seife wird abfiltrirt und mit Kochsalzlösung abgewaschen; das Filtrat wird dann mit Brom versetzt und wie oben (S. 216) weiter verfahren.

Naphtalin [3]).

Große Mengen von Rohnaphtalin gewinnt man einfach durch Stehenlassen des Schweröles bis zur völligen Erkaltung, namentlich wenn man die erste Fraction desselben für sich bis zu dem Punkte auffängt, wo eine Probe des Oeles beim Auffließen auf ein kaltes Eisen u. dgl. keine Krystalle mehr ausscheidet. Durch Filtriren, Ausschleudern oder Pressen sondert man das Rohnaphtalin ab, dessen Reinigung jedoch ziemlich schwer ist und wohl erst bei viel größerer Nachfrage umfangreicher an die Hand genommen werden dürfte. Man wird dann wahrscheinlich am besten zunächst durch Waschen mit indifferenten Lösungsmitteln oder Umkrystallisiren aus denselben eine erste Reinigung des Naphtalins von dem anhängenden Schweröle vornehmen; dazu wird man leichte Theeröle, Petro-

---

1) Chem. News 40, 38. 2) Vgl. Schrader und Behrend, Wagner's Jahresber. 1878, 702. 3) Eigenschaften desselben S. 44.

leumessenz, Alkohol zc. verwenden können. Eine möglichst vollkommene Wiedergewinnung des Lösungsmittels wird dabei natürlich Bedingung der Rentabilität sein.

Bis jetzt stellt man das meiste Reinnaphtalin aus demselben Oele dar, welches zur Gewinnung des Phenols dient, und zwar nach Ausziehung der Phenole durch Natronlauge. Es ist dieses auch sehr rationell, da man ja eine der kostspieligen Reinigungsarbeiten auf diesem Wege schon zu einem anderen Zwecke vorweg nimmt. In der That, wenn man die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele (S. 202) aus einer Leichtölblase (s. nächstes Capitel) destillirt, so kommt zuerst zwar noch etwas leichtes Oel hinüber, später aber fast ganz reines Naphtalin. Man merkt dies daran, daß beim Vermischen einer Probe des Destillates mit kaltem Wasser nicht mehr ein über dem Wasser stehendes Oel, sondern weiße, im Wasser schwebend bleibende Krystallmassen erhalten werden. Man wechselt jetzt die Vorlage und destillirt nun mit allen den unten zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln, um eine Verstopfung durch das fest werdende Naphtalin zu verhüten. Der Inhalt der Vorlage ist ein rein weißer Krystallbrei, aus welchem man das Naphtalin nach der Erkaltung durch Pressen absondert. Das erste Pressen kann man in einer Filterpresse, das zweite in einer hydraulischen Presse vornehmen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren kann man das Naphtalin noch weiter reinigen, was aber meist zu theuer kommen wird.

Zuweilen unterläßt man diese erste Destillation und läßt das Naphtalin durch Erkalten auskrystallisiren, verliert aber dabei sehr viel davon in dem flüssig Bleibenden.

Gewöhnlich unterwirft man das auskrystallisirte Naphtalin, welches sich trotz des Abpressens der Oele bald an der Luft zu röthen pflegt, einer chemischen Waschung. Diese braucht weniger energisch zu sein, wenn man das Naphtalin so bald als möglich nach seiner Erstarrung ausgepreßt hatte, ehe also die in den anhängenden Oelen enthaltenden, durch die Luft veränderlichen Körper Zeit gewonnen hatten, sich zu färben. Diese Färbung kann auf einer Rosolsäurebildung aus Resten von Phenol (S. 212) oder auf Oxydation von „Brandharzen“ beruhen — letzteres ein sehr unbestimmter Ausdruck für so gut wie unbekannte Körper. Wenn aber einmal die Oele fort sind, so wird eine längere Einwirkung der Luft und schon jetzt vor sich gehende Färbung des Naphtalins nicht nur nicht schaden, da ja ohnehin die chemische Waschung und Destillation nachkommt, sondern sogar nützen.

Die chemische Waschung muß, wenn das Material nicht schon vorher zur Gewinnung der Phenole so behandelt worden war, mit der Einwirkung von Natronlauge anfangen, die man hierbei beliebig stark nehmen kann. Man muß dazu verschlossene eiserne Gefäße anwenden, welche durch einen Dampfmantel oder eine Schlange über den Schmelzpunkt des Naphtalins (79°) erhitzt werden können und am besten mit einem mechanischen Rührwerk versehen sind. Bei sehr unreinem Naphtalin müßte man vielleicht diese Behandlung mehrmals wiederholen. Jedenfalls muß man das geschmolzene Naphtalin längere Zeit mit der Lauge durchrühren, dieselbe, welche sich unter dem Naphtalin sammeln wird, ablassen, und dann mehrmals mit heißem Wasser auswaschen, welches aber über dem Naphtalin stehen wird.

Bei den besseren Sorten des Rohnaphtalins, vor allem also dem nach S. 220 destillirten, kann man die alkalische Behandlung ganz ersparen und gleich mit der Schwefelsäure anfangen, welche im concentrirten Zustande ja ohnehin ebenfalls die Reste von Phenolen als Sulfosäuren entfernen wird. Nach Vohl[1]) soll man Schwefelsäure von 45° B. anwenden. Nach meinen Erfahrungen wirkt diese viel zu wenig energisch; man muß vielmehr mindestens 60 grädige Schwefelsäure anwenden. Noch besser wirkt 66 grädige Schwefelsäure; doch löst diese bei der Temperatur der Einwirkung schon sehr merkliche Mengen von Naphtalin mit auf, was eine Minderausbeute, aber sehr gute Qualität von Naphtalin zu Wege bringt. Im Großen dürften 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure genügen.

Die Mischung mit Schwefelsäure findet in ausgebleieten hölzernen Kästen oder auch gußeisernen Cylindern mit Dampfheizung und Rührwerk statt. Das Sublimiren von Naphtalin kann dabei ziemlich lästig sein. Hierauf folgt mehrmaliges Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge, zur Entfernung aller Säure, dann eine Destillation (s. u.).

Ganz rein wird das Naphtalin dabei noch nicht, wie man daraus sieht, daß es sich stets nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft röthet; selbst dann nicht, wenn man es noch destillirt (s. u.). Aber man kann durch folgenden Kunstgriff den Zweck erreichen[2]). Von dem Gedanken ausgehend, daß die Röthung des Naphtalins von der Bildung von Rosolsäure oder ähnlichen Producten aus den kaum ganz zu entfernenden Spuren von Phenol oder jedenfalls von einer anderweitigen Oxydationswirkung herrühre, setzte ich bei der Behandlung mit Schwefelsäure (60- oder 66 grädiger) einige Procent regenerirten Braunstein („Weldonschlamm") zu, und erhielt nach dem Destilliren ein Product, welches sich nach einem Jahre noch völlig weiß erhalten hat, während die besten Producte deutscher Fabriken daneben roth geworden sind. Vermuthlich werden andere Oxydationsmittel, selbst gewöhnlicher feingepulverter Braunstein, denselben Dienst leisten.

Man überzeugt sich davon, ob sich das Naphtalin an der Luft und dem Lichte weiß halten wird oder nicht, wenn man Proben mit Schwefelsäure und Salpetersäure anstellt. Beim Auflösen in concentrirter heißer reiner Schwefelsäure soll das Naphtalin nur eine schwach violette oder ganz hellrosa Farbe erzeugen; solches, welches dabei absolut keine Färbung gegeben hätte, wenn man etwas größere Mengen anwendete, ist mir bis jetzt noch nicht vorgekommen. Selbst renommirte Naphtalinsorten geben manchmal noch eine ziemlich rothe Lösung, was ihre unzulängliche Reinheit beweist. Die Salpetersäureprobe wird ausgeführt, indem man auf dem Boden eines Exsiccators reine, nicht rauchende Salpetersäure giebt und die Naphtalinproben auf Uhrgläsern darüber stellt; das Ganze wird bedeckt. Wenn sie wenigstens eine halbe Stunde, besser zwei Stunden farblos bleiben, sind sie gut. Weniger gute Sorten färben sich bald rosa. Nach einigen Stunden werden sie alle gelb, jedenfalls durch Bildung von Nitronaphtalin.

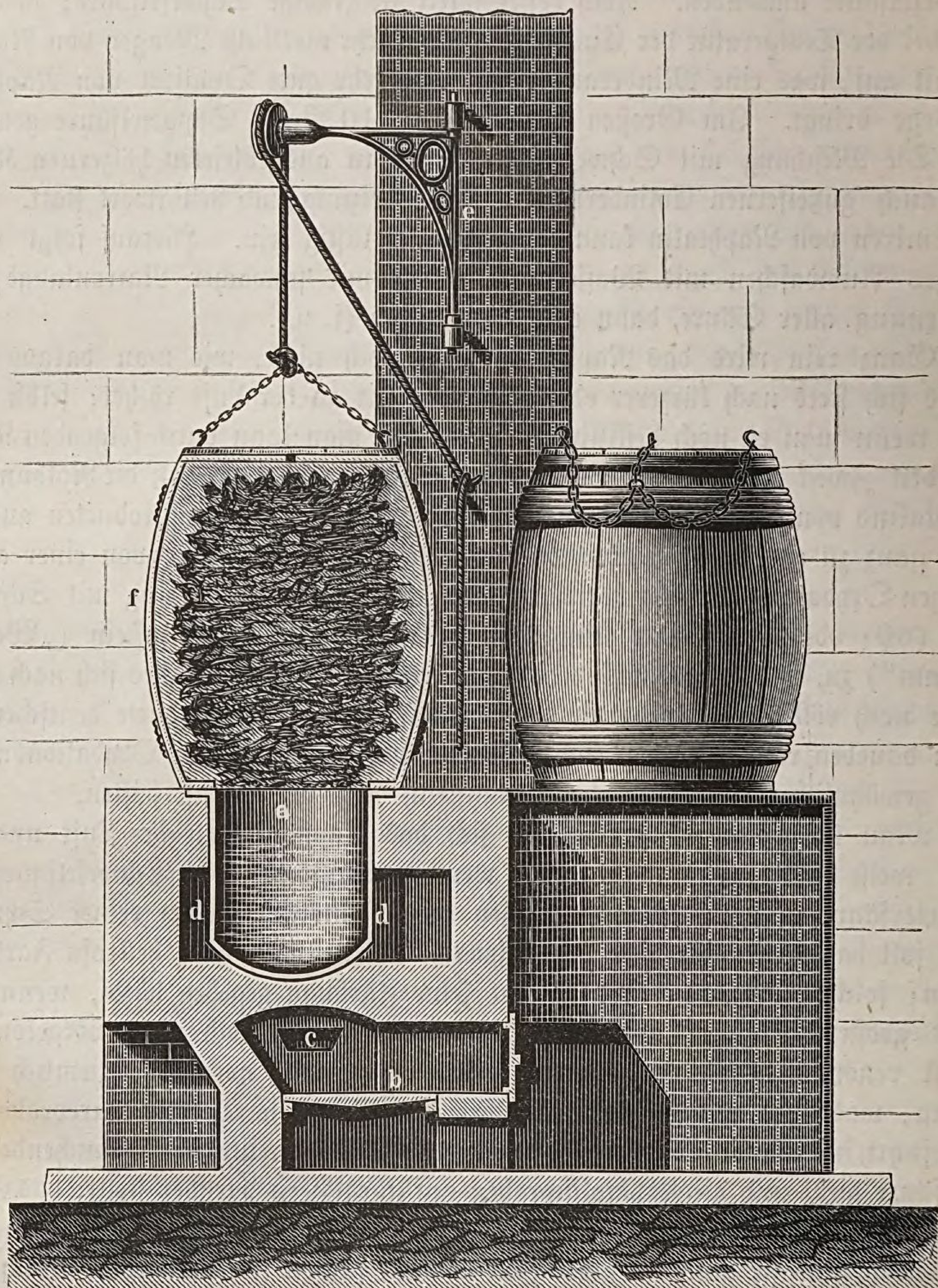
Das chemisch gereinigte Naphtalin wird nun entweder sublimirt oder destillirt. Die Sublimation erfolgt in kleinem Maßstabe in dem (nach Wurtz) in Fig. 43 (a. f. S.) dargestellten Apparate.

---

[1]) Journal f. prakt. Chem. 102, 29. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1755.

a ist ein Kessel zum Schmelzen des Naphtalins, geheizt durch das Feuer auf dem Roste *b*, den Fuchs *c* und die Züge *dd*. Auf den Kessel paßt eine an Ketten und einem kleinen Krahne *e* aufgehängte Tonne *f*, in deren oberem Deckel sich ein kleines Loch zum Entweichen der Luft befindet. Das Naphtalin sublimirt in die Tonne hinein, setzt sich in Krusten an den Wänden derselben fest und wird

Fig. 43.

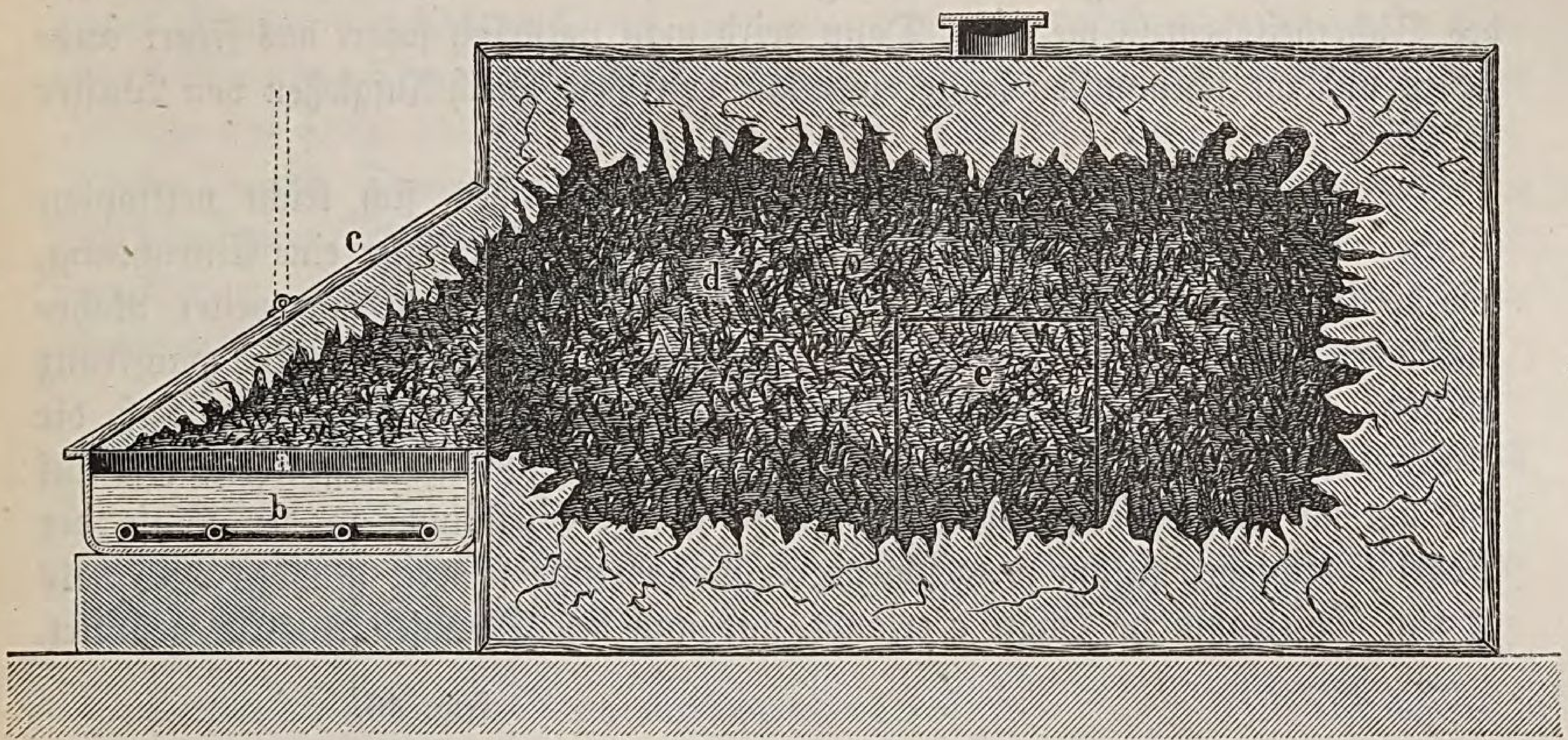


nach Beendigung der Operation und nachdem die Tonne durch den Krahn seitwärts gerückt worden ist, herausgeschlagen. Man darf nicht so stark feuern, daß es etwa schon während der Operation in der Tonne schmilzt und wieder hinabläuft.

Für größeren Betrieb ist der Apparat Fig. 44 bestimmt. *a* ist eine flache eiserne Pfanne, etwa 3 m lang, 2 m breit und 1 m tief. Auf ihrem Boden liegt

die Schlange *b* für gespannten Dampf. Bedeckt ist die Pfanne mit dem schief ansteigenden hölzernen Dache *c*, dessen unterer Theil sich um Angeln in die punktirte Stellung zurückklappen läßt. Daran schließt sich eine hölzerne Kammer *d*, etwa 5 m lang, 3 m breit und 1,5 m hoch mit der Einfahrthür *e* und einer Klappe im Deckel als Sicherheitsventil. Die Hitze des indirecten Dampfes in der Schlange *b*

Fig. 44.



genügt zur Sublimation; man darf keinenfalls so hoch erhitzen, daß Destillation eintreten könnte. Das in *d* sich ansammelnde Naphtalin wird immer nach einigen Tagen herausgeschafft.

Man findet wohl die Angabe, daß man das Naphtalin vor der Sublimation mit Sand mengen solle; dies scheint aber ganz unnöthig zu sein.

Ferner hat man versucht, die Sublimation statt mit Dampf (indirectem) durch einen heißen Luftstrom, welcher durch einen Ventilator eingeblasen wurde, zu bewirken, hat dies aber als unvortheilhaft wieder aufgeben müssen. Bei Anwendung von gewöhnlicher Luft tritt leicht Entzündung ein, und vorgängige Entfernung des Sauerstoffs durch glühende Kohlen ist theuer; dabei ist auch die Condensation schwerer als bei Dampfheizung.

Viel vortheilhafter als die Sublimation ist die Destillation des Naphtalins, erstens weil sie viel größere Mengen zu bewältigen gestattet, zweitens weil man dabei viel besser fractioniren kann, was man jedenfalls thun sollte. Alle die Fabriken, welche wirklich gutes Naphtalin im Großen liefern, scheinen zu destilliren, nicht zu sublimiren. Die Destillirblasen sind flache, schmiedeeiserne Blasen von 1000 kg oder mehr Inhalt, geheizt durch ein directes Feuer mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme, versehen mit Mannloch, Sicherheitsventil und einem sehr hohen (bis 2 m) Helm, welchen man noch mit besonderen Einrichtungen zur Dephlegmirung versehen kann, der aber schon durch Luftkühlung allein in dieser Richtung wirkt.

Zur Condensation dient entweder eine einfache eiserne Schlange, ganz wie für Theer, wobei aber dafür gesorgt sein muß, daß nicht nur das Wasser im

Kühlbottich stets auf 80° erhalten wird, sondern daß auch keine scharfen Biegungen, Kniee u. dgl., da sind, in welchen sich bei Beendigung einer Operation erstarrtes Naphtalin ansammeln könnte, was beim Beginn einer neuen Operation natürlich Spannung in der Blase, eventuell sogar eine Explosion hervorrufen kann. Sollte sich einmal irgendwo ein Pflock von Naphtalin festgesetzt haben, ohne daß man gleich sehen kann, wo (in welchem Falle man ihn durch Aufgießen von siedendem Wasser u. dgl. leicht beseitigen würde), so wird man dies am Ausblasen des Sicherheitsventils merken. Dann wird man natürlich sofort das Feuer ausziehen und im schlimmsten Falle die Blase von oben durch Aufgießen von Wasser abkühlen.

Statt eines eigentlichen Sicherheitsventils, welches sich leicht verstopfen könnte und am Ende nicht schnell genug functionirt, dient besser eine Einrichtung, wie die in Fig. 45 angedeutete. Auf der Blase sitzt ein 30 cm weiter Rohrstutzen *a* mit Flansch, bedeckt mit einer Gußeisenscheibe *b*. Ein Hanfkranz zwischen beiden und das Gewicht von *b* genügen zur Dichtung, ohne daß die Schraube des Bügels *c* angezogen würde. Letzterer sitzt im Gegentheile lose auf und hat nur den Zweck, daß bei etwa zu großer Spannung in der Blase der Deckel *b* nicht gewaltsam fortgeschleudert, sondern nur so weit gehoben wird, als es sein Spielraum im Bügel *c* erlaubt, und nun den Dämpfen Austritt gestattet.

Fig. 45.

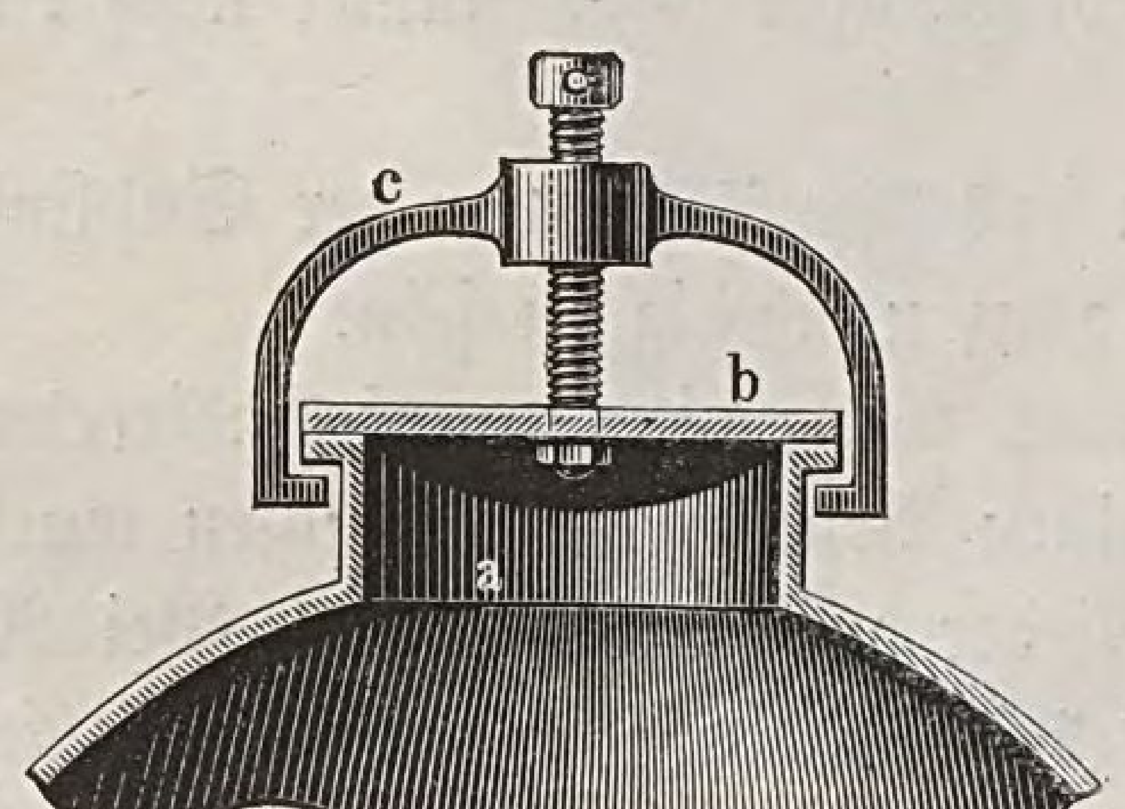
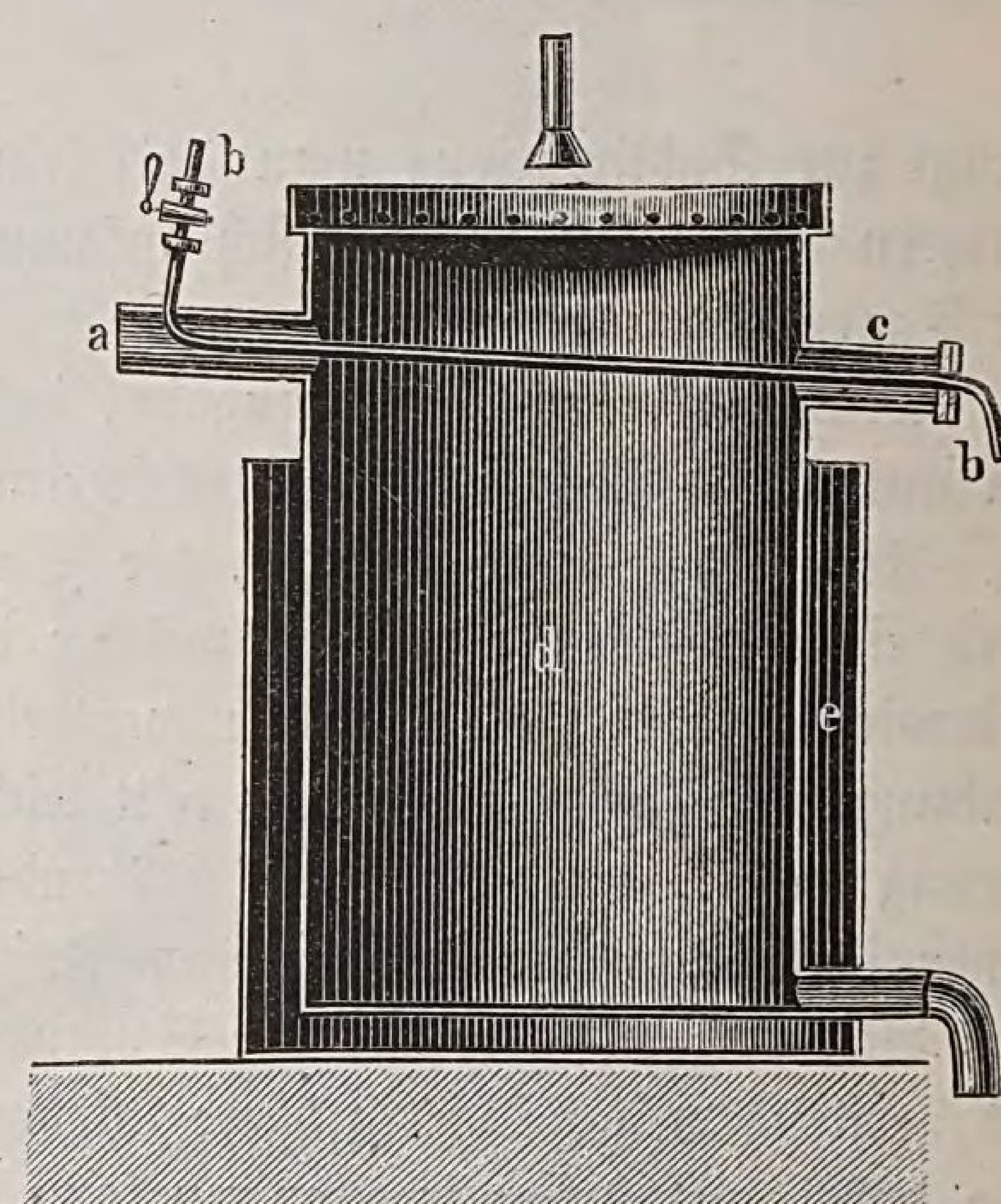


Fig. 46.



Um jede Verstopfungsgefahr zu vermeiden, arbeiten andere Fabriken ohne Kühlschlange, nur mit Luftkühlung oder etwas dem Entsprechenden. Fig. 46 zeigt den dazu dienenden Apparat. Die Dämpfe kommen durch das Rohr *a*, in welchem das Dampfrohr *b b* liegt, in den Eisenblechcylinder *d*. Gegenüber von dem schief eintretenden Rohre *a*, in dessen Verlängerung, liegt das Rohr *c*, durch welches das Dampfrohr *b* austritt. Hierdurch wird verhütet, daß sich *a* verstopfen kann; *c* dient zugleich als Reinigungsstutzen. Der Cylinder *d* steht zu zwei Dritteln in einem weiteren oben offenen Cylinder *e*; wenn nämlich die

Luftkühlung nicht ausreicht, so berieselt man *d* von oben mit Wasser, welches sich in *e* ansammelt und fortläuft. Man hält aber absichtlich die Temperatur in *d* so hoch, daß das Naphtalin darin geschmolzen bleibt und durch *e* ausläuft. Man fängt es in flachen, eisenblechenen Schalen auf, wo es zu Kuchen erstarrt, die ohne Weiteres zerbrochen und verpackt, nöthigenfalls aber noch einmal hydraulisch gepreßt werden.

Beim Destilliren des Naphtalins kommt fast immer zuerst etwas Wasser und kleine Mengen von leichten Oelen, stets aber auch von vornherein Naphtalin hinüber. Wenn das Thermometer im Dampfe auf 210° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das bis etwa 230°, allenfalls 235° Uebergehende, als reines Naphtalin auf. Dann hält man entweder mit der Destillation inne und giebt den Rückstand zum Schweröl, oder man destillirt weiter in eine andere Vorlage, um das jetzt kommende, unreine Naphtalin wieder zu reinigen. Uebrigens geht, abgesehen von der Verstopfungsgefahr, die Destillation sehr leicht und schnell von statten.

Statt in zerbrochenen Stücken kommt das Naphtalin, namentlich zur Carburirung des Leuchtgases für das Albo-Carbon-Light, auch in Stangen, ähnlich wie der Reinschwefel, in den Handel. Man gießt es zu diesem Zwecke in etwas conische Formen aus angefeuchtetem hartem Holze, aus denen es nach dem Erstarren leicht zu entfernen ist.

Verwendung des Naphtalins.

Das Naphtalin, welches in allen Steinkohlentheeren vorkommt und gewöhnlich 5 bis 10 Proc., zuweilen vielleicht noch mehr von deren Gewicht ausmacht[1]), war früher einer der wenigst gern gesehenen Bestandtheile des Theers. Es häufte sich schließlich immer in den zu gar nichts anderem als zur Holzimprägnation tauglichen Oelen an und wurde hier sehr lästig durch seine Krystallisation, so daß in manchen Fällen geradezu seine Abwesenheit (im ausgeschiedenen Zustande) verlangt wurde (vgl. S. 190). In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als es mit in das Pech hineinzuarbeiten.

Neuerdings hat die früher sehr unbedeutende Verwendung des Naphtalins als Ausgangspunkt für die Darstellung von Farbstoffen einen großen Aufschwung genommen. Zu dem Martiusgelb (Binitronaphtol) und dem Naphtalinrosa (Magdalaroth) kam zuerst die Phtalsäure (für Eosine aller Art) und in den letzten Jahren die große Reihe der Azofarbstoffe. In den meisten Fällen braucht man für diese Farben die Naphtole, $C_{10}H_7(OH)$, namentlich das β-Naphtol, und verlangt zu dessen Fabrikation ein möglichst reines, an der Luft nicht roth oder mißfarbig werdendes Naphtalin; die Darstellung eines solchen ist daher jetzt in den größeren Theerdestillationen eingeführt.

---

[1]) Watson Smith fand den 1873 und 1874 von der städtischen Gasfabrik zu Manchester gelieferten Theer merkwürdig arm an Naphtalin, fast frei davon. In Cannelkohlentheeren fand er Naphtalin neben Paraffin. Die Angabe von Calvert, daß in Newcastler Theer 58 Proc. Naphtalin vorkomme (S. 133), ist einfach Unsinn.

Auch zu Beleuchtungszwecken ist das Naphtalin schon seit längerer Zeit verwendet worden, nämlich zur Carburirung des Leuchtgases, z. B. von Bowditch [1]); auch diese Verwendung scheint sich immer mehr auszudehnen. Namentlich macht seit Kurzem ein Gas-Carburator mit Naphtalinspeisung unter dem Namen „Albo-Carbon-Gas-light“ [2]) großes Aufsehen. Nach Mittheilungen in dem „Rohrleger“ 1880, S. 187, eignet sich diese Methode besonders für kleine Flammen; man erzielt dabei eine Ersparniß von mehr als der Hälfte des in den besten Argandbrennern für dieselbe Lichtstärke erforderlichen Consums, und trotz der Ausgabe für das Naphtalin eine sehr bedeutende Ersparniß an Kosten. In Albo-Carbon-Brenner bekam man z. B. mit 83 Liter Gas und 4,9 g Naphtalin dieselbe Wirkung wie mit 183 Liter Gas allein. Man muß den Apparat nicht zu heiß machen, weil sonst das Naphtalin ins Kochen gerathen und der Apparat springen könnte.

Nach in Zürich angestellten Messungen ergab sich für

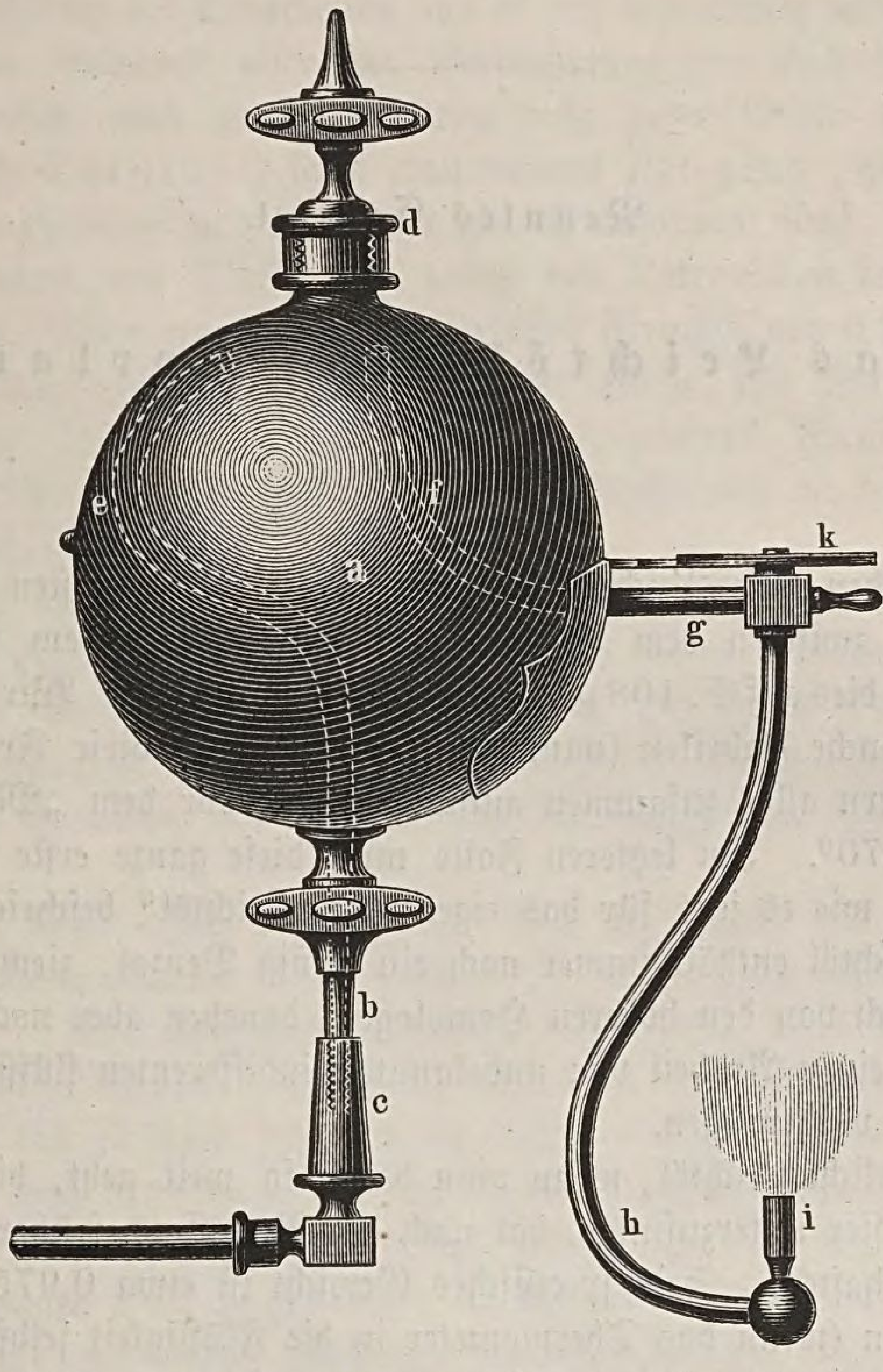
	Gasconsum pro Stunde Liter	Lichtstärke zu Normalkerzen	Naphtalinconsum pro Stunde Gramm
Regulatorbrenner von Flürsheim	111	10,9	—
„ „ „	153	14,2	—
Hohlkopfbrenner von Faas	91	9,7	—
„ „ „	147	17	—
Argandbrenner	125	10,2	—
„	150	13,6	—
„	167	17,2	—
Carbonlampe Nr 1	70	22,5	3 — 5
„ Nr. 2	95	22	5 — 7

Fig. 47 zeigt die gebräuchlichste Form des Albo-Carbon-Apparates. Die kupferne Kugel *a* sitzt mit dem durch Reibung dicht passenden Stabe *b* auf einer entsprechend ausgebohrten Hülse *c*. Sie ist oben durch eine aufgeschraubte Kappe *d* verschlossen, welche zum Einfüllen des Naphtalins dient. Das Gas strömt durch *c*, *b* und *e* ein und durch *f*, *g*, *h* in den Brenner *i*. Ueber letzterem befindet sich die kupferne Scheibe *k*, welche in Fig. 48 von oben gesehen abgebildet ist. Man sieht hier, wie durch Verstellen des um einen Stift in der Mitte drehbaren Schiebers *l l* die mit entsprechenden Ausschnitten versehene Scheibe *k* entweder geschlossen oder geöffnet werden kann. Das aus *i* brennende Gas er-

[1]) Engl. Pat. Nr. 2937, vom 31. Oct. 1862. — [2]) D. R. P. 2075, vom 1. Febr. 1880.

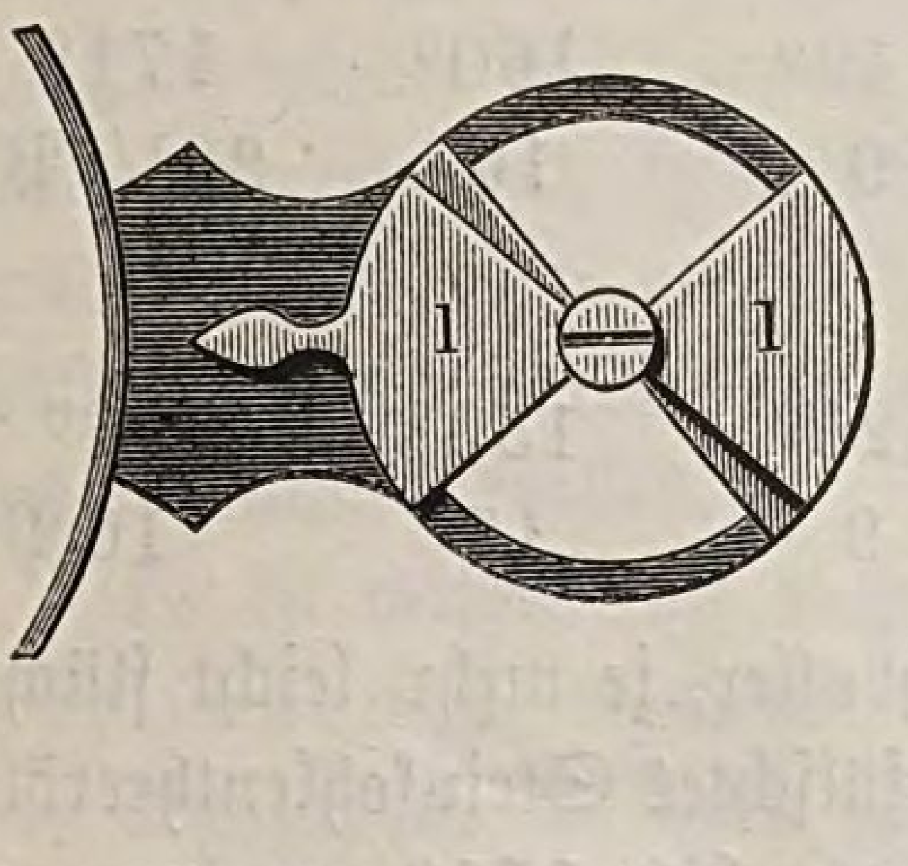
hitzt die Scheibe *k*, welche ihre Hitze an die Kugel *a* überträgt, und das darin befindliche Naphtalin etwas über seinen Schmelzpunkt (auf 80 bis 90°) erhitzt.

Fig. 47.



In Folge davon beladet sich das durchströmende Gas mit Naphtalindämpfen, welche seine Leuchtkraft ungemein erhöhen. Sollte zu viel Naphtalin mitkommen und die Flamme dadurch rußend werden, so stellt man den Schieber *l l* wie in Fig. 48, wodurch die Erwärmung der Kugel *a* erheblich vermindert wird.

Fig. 48.



Philipp's Carboxygengas [1]) beruht auf der Verbrennung von in Petroleum gelöstem Naphtalin im Sauerstoffstrom. Eine Lampe dafür ist von Carl beschrieben worden [2]); doch dürfte diese Beleuchtungsart zu umständlich und kostspielig sein.

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1870, 728. — [2]) Ebendas. 1872, 856.

Das Naphtalin wird auch zuweilen zur Vertreibung von Ungeziefer, z. B. beim Ausstopfen von Thierbälgen, benutzt; Pelouze[1]) empfiehlt es zur Desinfection überhaupt.

Neuntes Capitel.

Das Leichtöl. Der Vorlauf.

Wir verstehen unter Leichtöl diejenige Fraction der ersten Destillation des Theeres, welche zwischen dem Vorlauf (der Essenz) und dem Carbolöl in der Mitte steht, wie dies auf S. 108 u. 110 erläutert worden ist. Wir haben dort auch gesehen, daß manche Fabriken (namentlich continentale) diese Fraction gar nicht absondern, sondern alles zusammen auffangen, was vor dem „Mittelöle“ kommt, also etwa bis 170°. Im letzteren Falle muß diese ganze erste Fraction so behandelt werden, wie es jetzt für das eigentliche „Leichtöl“ beschrieben werden soll.

Dieses Leichtöl enthält immer noch ein wenig Benzol, ziemlich viel Toluol und sehr erheblich von den höheren Homologen; daneben aber noch mehr Phenole, Naphtalin und einen Antheil von unbekannten indifferenten flüssigen Oelen, wie sie im Schweröl vorherrschen.

Das eigentliche Leichtöl, wenn man damit so weit geht, bis das Destillat anfängt im Wasser unterzusinken, hat nach des Verfassers früheren Erfahrungen folgende Eigenschaften. Sein specifisches Gewicht ist etwa 0,975. Es fängt an bei 95° zu sieden (wenn das Thermometer in die Flüssigkeit selbst eintaucht); es geht aber sehr wenig über, ehe das Thermometer auf 120° steht, und von da bis 171° gehen etwa 30 Procent über. Was darüber kommt gehört zum Carbolöl. Um aber ein richtiges Urtheil über die Qualität eines Leichtöles zu gewinnen, muß man das Destillat bis 171° noch einmal rectificiren. Es ergab z. B. ein (nicht besonders gutes) Leichtöl bei der ersten Destillation:

Siedepunkt	110°	120°	130°	149°	160°	171°
96°	1	3	$4\frac{1}{2}$	9	16	$26\frac{1}{2}$ Proc.

und beim Rectificiren der $26\frac{1}{2}$ Procent:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°
90°	1	2	5	9	13	16 Proc.

Leichtöl des Handels ist natürlich um so werthvoller, je mehr leicht flüchtige Bestandtheile es enthält, vorausgesetzt, daß es unverfälschtes Steinkohlentheeröl ist. Selbsterzeugtes Leichtöl sollte zwar eine gute Ausbeute bis 171° ergeben, aber

[1]) Bull. Soc. chim. 1866, 351; 1868, 250.

nur wenig unter 120⁰ abgeben. Das erstere wird beweisen, daß die Vorlage nicht zu spät für Schweröl umgestellt worden ist, das letztere, daß kein Vorlauf mit in das Leichtöl übergegangen ist.

Ein gewisser Theil des Leichtöls wird ohne weitere Reinigung verwendet, z. B. zur Beleuchtung bei Erdarbeiten, wo es auf den Rauch nicht ankommt; zur Verdünnung von Schweröl oder zur Verflüssigung von Pech für „präparirten Theer", namentlich auch zur Herstellung recht guter Eisen- und Holzfirnisse (S. 143). Nach Thenius[1]) kann man daraus sehr gutes „Firnißöl" machen, indem man es mehrmals hinter einander mit chromsaurem Kali, Braunstein und Schwefelsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Natronlauge behandelt; hierauf wird es destillirt. Man gewinnt ein wasserhelles Firnißöl von 0,880 specif. Gew., das sich an der Luft nicht mehr gelb färbt, und Harze, wie Sandarac, Mastix, Copal, sehr gut löst. Man soll damit ausgezeichnete Firnisse für Photographen und Buchdrucker, feines Wagenfett, Maschinenöl ꝛc. darstellen können. (Specielle Vorschriften a. a. O.)

Die größte Menge alles Leichtöles wird durch Rectification weiter verarbeitet und zwar zunächst über freiem Feuer; nur kleine Fabriken wenden wohl schon auf dieses Product Dampf an. Zugleich mit diesem Leichtöl, entweder direct mit ihm gemischt oder doch ganz in derselben Weise, wird das bei der Behandlung des Carbolöls mit Natronlauge sich abscheidende Oel (S. 202) verarbeitet.

Der Zweck dieser ersten Rectification kann noch nicht gut die Darstellung von reinen Handelsproducten sein; hierfür ist das Leichtöl noch zu complicirt zusammengesetzt. Aus ähnlichen Gründen lohnt auch seine Behandlung mit Chemikalien gewöhnlich noch nicht, man müßte es denn absichtlich so weit aufgefangen haben, daß es schon sehr viel Carbolsäure enthält; aber wir haben gesehen, daß man auch dann meist nur die letzten Portionen mit Natronlauge behandelt. Man wird also meist nur darum rectificiren, um auf der einen Seite die leichtest flüchtigen Oele zu gewinnen, welche gewissermaßen die Nachzügler des Vorlaufs sind und mit diesem zusammen weiter behandelt werden, und um auf der anderen Seite diejenigen schwersten Oele abzuscheiden, welche keine Ausbeute an Benzolhomologen mehr versprechen und mithin zum Schweröle oder besser zum Carbolöl gehen können. In der Mitte zwischen diesen beiden Producten wird nothwendigerweise eine Fraction bleiben, welche noch etwas von den Charakteren beider zeigt, und welche man als secundäres Leichtöl bezeichnen könnte; diese wird eben stets wieder von Neuem in die Blase zurückgegeben und mit frischem Leichtöl zusammen rectificirt, so daß schließlich eine völlige Spaltung in jene beiden oben beschriebenen Producte geschieht, obwohl bei jeder einzelnen Operation drei Producte erhalten werden, welche wir als Leichtöl-Naphta, secundäres Leichtöl und Rückstand bezeichnen wollen.

Es ist mithin fast allgemein üblich, bei der Rectification des Leichtöles zwei Fractionen zu machen, und das dritte Product als Rückstand direct aus der Blase abzulassen. Es kann sich nur fragen, wo die Grenzen dieser Fractionen liegen.

---

[1]) Verwerthung des Steinkohlentheers, S. 62.

Selbstredend muß, wenn der Rückstand zum Schweröl gehen soll, die Destillation so lange fortgesetzt werden, bis keine irgend merkliche Menge von Benzolhomologen mehr im Rückstande ist, und wird hiermit die Grenze der zweiten Fraction gegeben; wo der Rückstand zum Carbolöl geht, kommt es nicht einmal darauf an, da ja bei dessen Behandlung mit Natronlauge die mit übergegangenen Kohlenwasserstoffe doch noch abgeschieden werden. Im ersteren Falle geht man in der Regel so weit, bis das Destillat entschieden in Wasser unterzusinken anfängt; im zweiten Falle arbeitet man meist mit dem Thermometer (s. u.).

Mehr fraglich kann es sein, wo man die Grenze zwischen der ersten und zweiten Fraction stecken soll. Es kommt auch so sehr viel nicht darauf an, da ja die zweite Fraction immer wieder in die Blase zurückgeht. In der von mir früher geleiteten (englischen) Fabrik wurde als Unterscheidungsmittel das Aräometer angewendet, und wurde die Vorlage gewechselt, sobald dasselbe auf 10° under proof der englischen Spirituswage (= 0,932 specif. Gew.) gestiegen war, wobei ungefähr ein Viertel des Leichtöles übergegangen war; dann destillirte man weiter, bis das Destillat in Wasser untersank, was wieder einem Viertel bis zur Hälfte des Leichtöles entsprach. Die erste Fraction (die Leichtöl-Naphta, in englischen Fabriken auch zuweilen als „twice run naphta" bezeichnet), zeigte, wenn man das Leichtöl direct von der ersten Theerdestillation anwendete, folgende Resultate bei der Prüfung im Laboratorium:

Destillirend in Procenten bei

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
1) 92°	—	1/4	2 1/2	9	20	33	50	64	78
1 a) 84	2 1/2	5	12	24 1/2	33	39	—	—	—
2) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79
3) 104	—	—	1/2	3	10	21	44	63 1/2	78
3 a) 98	—	4	—	—	—	—	—	—	—
4) 101	—	—	4	19	38	52	68	79	90
5) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79

1 a) ist das Resultat der Rectification der ersten 50 Proc. von 1); 3 a der ersten 44 Proc. von 3). Hiernach existiren zwar große Verschiedenheiten in den Mittelstufen; als Endresultat bleiben aber stets etwa 80 Proc. bis 171° übergehend. Auch sieht man aus den Proben 1 a) und 3 a), daß man aus dem Leichtöl keinesfalls mehr erhebliche Mengen von Benzol, dagegen Toluol, Xylole &c. gewinnen kann.

Etwas höhere Siedepunkte zeigen natürlich die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele, wie aus folgendem Beispiele erhellt, wo 1) die Destillation des Oeles selbst, 2) die Rectification der ersten 41 Proc. desselben bedeutet:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160	171°
1) 118°	—	—	—	—	$6^1/_2$	21	41	58	72
2)	—	—	5	15	25	$32^1/_2$	—	—	—

In Muspratt-Stohmann's Chemie (3. Aufl. 6, 1175) finden sich folgende Angaben über die Destillationsresultate aus süddeutschen (1) und norddeutschen (2, 3) Fabriken (umgerechnet in derselben Weise, wie die obigen Angaben).

Uebergehend in Procent bis:

	100°	130°	140°	180°	200°
1)	10,6	25,0	—	38,9	57,2
2)	15,4	—	22,5	44,0	—
3)	20,3	—	27,12	50,0	—

Bei dieser Angabe ist übrigens jedenfalls nicht Leichtöl in dem oben angewendeten Sinne, sondern Vorlauf und Leichtöl zusammen gemeint.

Schon aus diesen Laboratoriumsproben sieht man, daß die Destillation des Leichtöles besser mit Hülfe des Thermometers stattfindet. Es dürfte sich dann empfehlen, die erste Fraction bis 170° aufzufangen und zum Vorlauf zu geben, dann bis 205 oder 210° zu gehen und das Product wieder später umzuarbeiten und den Rückstand zum Carbolöl zu geben. Nach Wurtz's Dictionnaire de Chimie (I, 1633) behandelt man die zwischen 150 und 200° übergehende Hauptfraction des Theeres (welche ungefähr unserem Leichtöl entspricht) in folgender Weise:

Erste Rectification.

a) Fraction bis 120°, kommt zur entsprechenden Fraction des Vorlaufs (des bis 150° erhaltenen Hauptdestillats).

b) Fraction von 120 bis 190°, kommt zur chemischen Reinigung mit Säure und Lauge, dann zur zweiten Rectification.

c) Rückstand (über 190°), geht zum Schweröl.

Zweite Rectification
(der chemisch gereinigten Fraction b).

a) Product bis 120° enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Producten aus Vorlauf.

b) Product von 120 bis 127° giebt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.

c) „ „ 127 bis 140° „ „ „ 2.

d) „ „ 140 bis 150° „ „ „ 3.

e) Rückstand, kommt zum Schweröl.

Von dem zwischen 170° und 210° übergehenden Producte, das wir als secundäres Leichtöl bezeichnet haben, wurde mir in einer englischen Fabrik gesagt, daß man es in rohem Zustande zur Reinigung des Anthracens (S. 159) benutze,

oder aber es mit Dampf rectificire (jedenfalls nach chemischer Reinigung) und es dann als „solvent naphta“ gleichfalls für Anthracenreinigung oder zum Auflösen von Kautschuk anwende.

Die Rectification des Leichtöles geschieht aus schmiedeeisernen Blasen, deren genauere Beschreibung hier unterlassen werden kann, weil sie in der Regel genau wie eigentliche Theerblasen gebaut und eingemauert sind. Nur in den größten Fabriken wird es freilich lohnen sie ebenso groß wie Theerblasen zu machen; schon in mittelgroßen wird man verjüngte Copien derselben nehmen, da ja nur wenige Procente des Theeres hier zu behandeln sind. So reicht z. B. eine Leichtölblase von 1,8 m Höhe und 1,5 m Durchmesser für vier Theerblasen von der doppelten Weite und Höhe hin. Es ist nicht räthlich, erheblich kleinere Dimensionen als die eben angegebenen zu wählen, selbst in kleineren Fabriken, sondern lieber die Blase seltener gehen zu lassen oder sie zugleich zur ersten Rectification des Rohbenzols zu verwenden. Man kann nämlich eine Blase von obiger Größe, welche eine Füllung von etwa 3500 Liter fassen wird, leicht in einem Arbeitstage (7 bis 9 Stunden) abtreiben und über Nacht stehen lassen, um dem Rückstande vor dem Auslaufen Zeit zur Abkühlung zu geben. Der Dom der Blase ist mit Mauerwerk oder sonst schlecht leitender Bekleidung bedeckt. Der Helm ist von Gußeisen und setzt sich in ein 50 mm weites Eisen- oder Bleirohr fort, welches in eine bleierne Kühlschlange übergeht, deren Weite anfangs 37 mm ist und bis auf 25 mm abnehmen darf. Ein Kühlbottich von 1,8 m Höhe und 1,2 m Weite genügt für eine Blase von obiger Größe. Man stellt ihn am besten so auf, daß er durch eine Mauer von der Blase getrennt ist, und selbstredend gilt dies auch von den beiden Vorlagen für Naphta und zweitem Leichtöl; auch das Ablaßrohr für den Rückstand geht am besten durch diese Mauer hindurch, so daß alle diese Theile von der Blasenfeuerung vollkommen isolirt und dabei mit einem Blicke zu übersehen sind. Fig. 49 zeigt diese Anordnung.

Das Ablaßrohr für den Rückstand wird am besten mit einem Schraubengewinde versehen, um denselben durch ein Eisenrohr unmittelbar und dicht abgeschlossen in den Schweröl- oder Carbolölbehälter ablaufen lassen zu können. Trotz übernächtiger Abkühlung bleiben nämlich diese Rückstände noch immer sehr heiß und stoßen äußerst beißende und belästigende Dämpfe aus.

Die übrigen Ausrüstungsstücke, Mannloch, Füllrohr, Luftauslaßrohr, Thermometer, verstehen sich von selbst; sehr anzurathen ist auch ein Sicherheitsventil von einfacher Construction (S. 96).

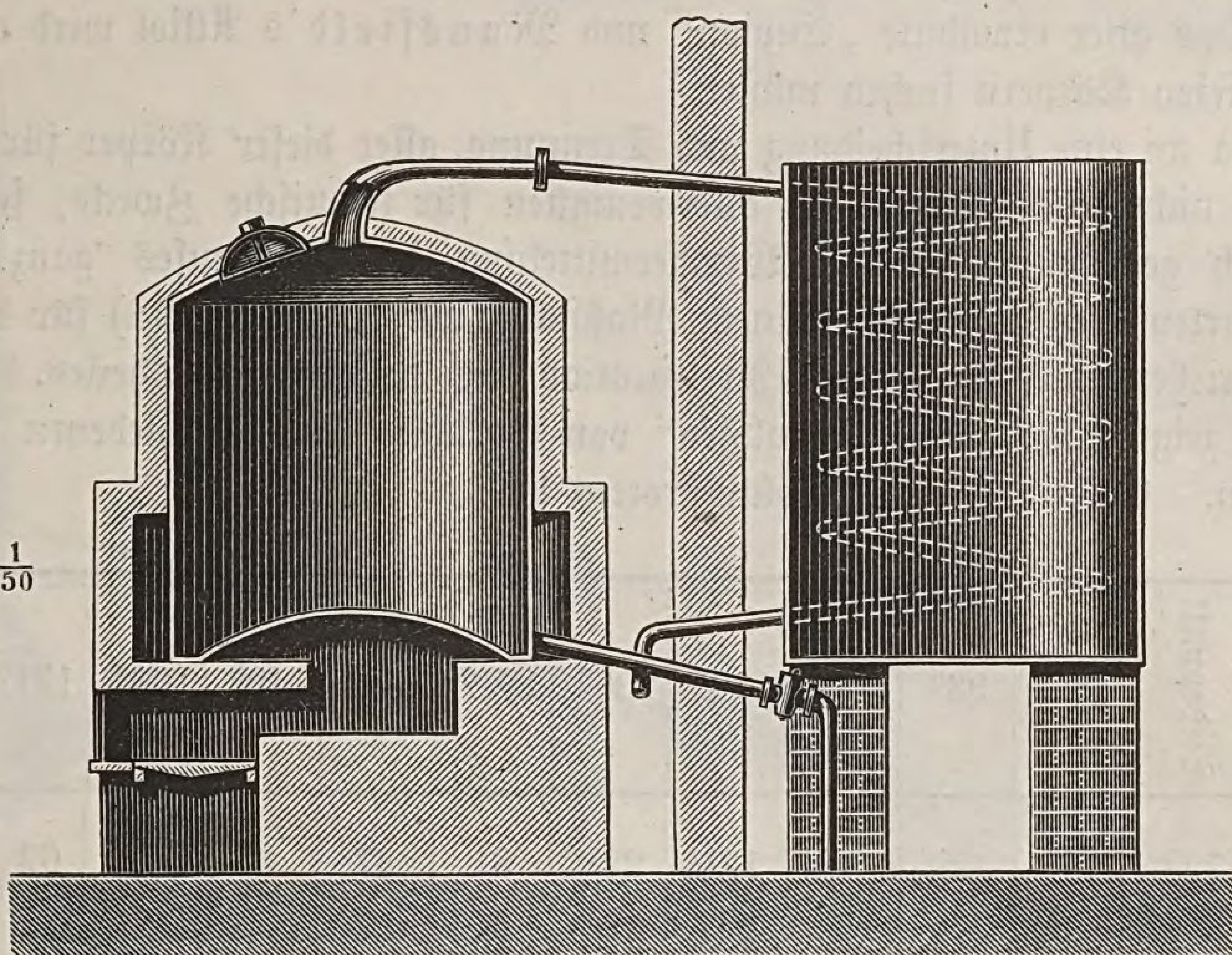
Beim Betriebe der Leichtölblase kann man anfangs auch stark feuern, muß aber sofort mit Eintritt der Destillation die Hitze mäßigen und darf diese erst später wieder steigern. Es geht nämlich auch hier noch etwas Wasser mit über, welches aber bald wieder aufhört. So lange noch Naphta übergeht, also etwa bis 150° oder 170°, muß man im Kühlbottich kaltes Wasser zufließen lassen. Von jetzt ab aber muß man Kühlwasser und Destillat warm werden lassen, weil Naphtalin in großer Menge mitkommt und das Kühlrohr verstopfen könnte, wenn es schon in demselben auskrystallisirt. Um wie viel nöthiger dies ist, wenn man das vom carbolsauren Natron abgehobene Oel destillirt, ist schon S. 220 bemerkt worden. Besonders ist auch darauf zu achten, daß der Abfluß des

Kühlrohres in die Vorlagen so angelegt werde, daß das Destillat völlig auslaufen kann; sonst krystallisirt beim Aufhören der Operation darin ein Pflock von Naphtalin, was beim Wiederbeginn einer neuen Operation von den Arbeitern übersehen werden könnte und zu höchst bedenklicher Spannung in der Blase führen würde, namentlich wenn kein Sicherheitsventil da ist.

Es kommt auch vor, wenn man die Blase vor dem Ablassen des Rückstandes zu sehr abkühlen läßt, daß der letztere durch Naphtalinausscheidung ganz erstarrt und nicht auslaufen will; man muß dann die Blase noch einmal anwärmen.

Statt der beschriebenen einfachen Leichtölblasen wenden manche Fabriken indirecte Heizung durch Dampf an, welche aber keinen erheblichen Vortheil

Fig. 49.



1/50

gewährt. Dagegen ist es schon in diesem Stadium nützlich, statt eines einfachen Helmes einen Kronenaufsatz zur Dephlegmation anzuwenden, um eine schärfere Trennung der Producte zu erreichen, wie wir es im nächsten Capitel näher sehen werden. Speciell anzurathen ist dies dann, wenn man Vorlauf und Leichtöl gemeinschaftlich rectificirt.

Der Vorlauf.

Wir bezeichnen mit diesem Namen das leichteste, direct gewonnene Destillat vom Theer, wie es S. 108 näher angegeben worden ist, und werden jetzt seine weitere Verarbeitung beschreiben. Wo man nicht „Vorlauf“ und „Leichtöl“ trennt, wie dies in unserer Beschreibung der ersten Destillation des Theers angenommen ist, sondern das Leichtöl in einer Fraction auffängt, wird man doch dasselbe fast

immer zuerst über freiem Feuer rectificiren, und wird dann eine „Leichtölnaphta“ gewinnen, welche mit unserem „Vorlauf“ im Wesentlichen übereinkommt und ganz wie dieser behandelt wird.

Mit unserem Vorlauf stimmt die „rohe Naphta“, „Essenz“, essence legère, first runnings, crude naphtha, first light oils 2c. überein.

Der Vorlauf enthält selbstredend die leichtest flüchtigen Bestandtheile des Theeres, wie sie sich aus dem zweiten Capitel ergeben, aber daneben, in Folge der Eigenthümlichkeit jeder fractionirten Destillation, stets noch bedeutend schwerer flüchtige. Wir finden daher in ihm nicht nur Benzol mit allen seinen Homologen, sondern auch merkliche Mengen von Phenolen, Naphtalin, Anilin und anderen flüchtigen Basen, „Brandharzen“ 2c. Von den leichter flüchtigen Körpern, welche wir als Verunreinigungen ansehen und möglichst entfernen müssen, seien hier erwähnt: Methanhomologe, Olefine, Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Nitrile. (Das öfter erwähnte „Eupion“ und Mansfield's Alliol wird man wohl unter diesen Körpern suchen müssen.)

Da an eine Unterscheidung und Trennung aller dieser Körper für gewöhnlich gar nicht zu denken ist, am allerwenigsten für technische Zwecke, so begnügt man sich gewöhnlich für die Werthermittelung des Vorlaufes ganz derselben fractionirten Destillation in kleinem Maßstabe, wie sie oben (228) für das Leichtöl beschrieben worden ist, mit Rectification des flüchtigeren Theiles. Folgende Tabelle zeigt einige solche „Analysen“ von Vorlauf aus verschiedenen englischen Fabriken. Es gingen über Volumprocent bei:

Nr.	Siedepunkt	88⁰	93⁰	100⁰	110⁰	120⁰	130⁰	138⁰	149⁰	160⁰	171⁰	Specifisch Gewicht
1	79⁰	1	$2\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$12\frac{1}{2}$	$22\frac{1}{2}$	31	37	45	52	62	0,906
2	84⁰	1	—	15	30	43	51	57	63	69	77	—
3	98⁰	—	—	2	—	27	43	54	63	73	83	0,905
3 a	—	—	3	15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	91⁰	—	3	10	26	38	49	55	63	71	78	0,908
5	89⁰	—	$\frac{1}{2}$	5	34	45	55	61	68	73	$78\frac{1}{2}$	0,911
5 a	—	—	9	$27\frac{1}{2}$	40	$47\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—

Bei allen diesen Proben tauchte das Thermometergefäß zu Anfang der Destillation eben noch in die Flüssigkeit ein; der „Siedepunkt“ zeigt also natürlich eine viel höhere Temperatur an, als die, bei welcher die Dämpfe wirklich übergingen, und ebenso sind auch die späteren Temperaturen sämmtlich etwas zu hoch.

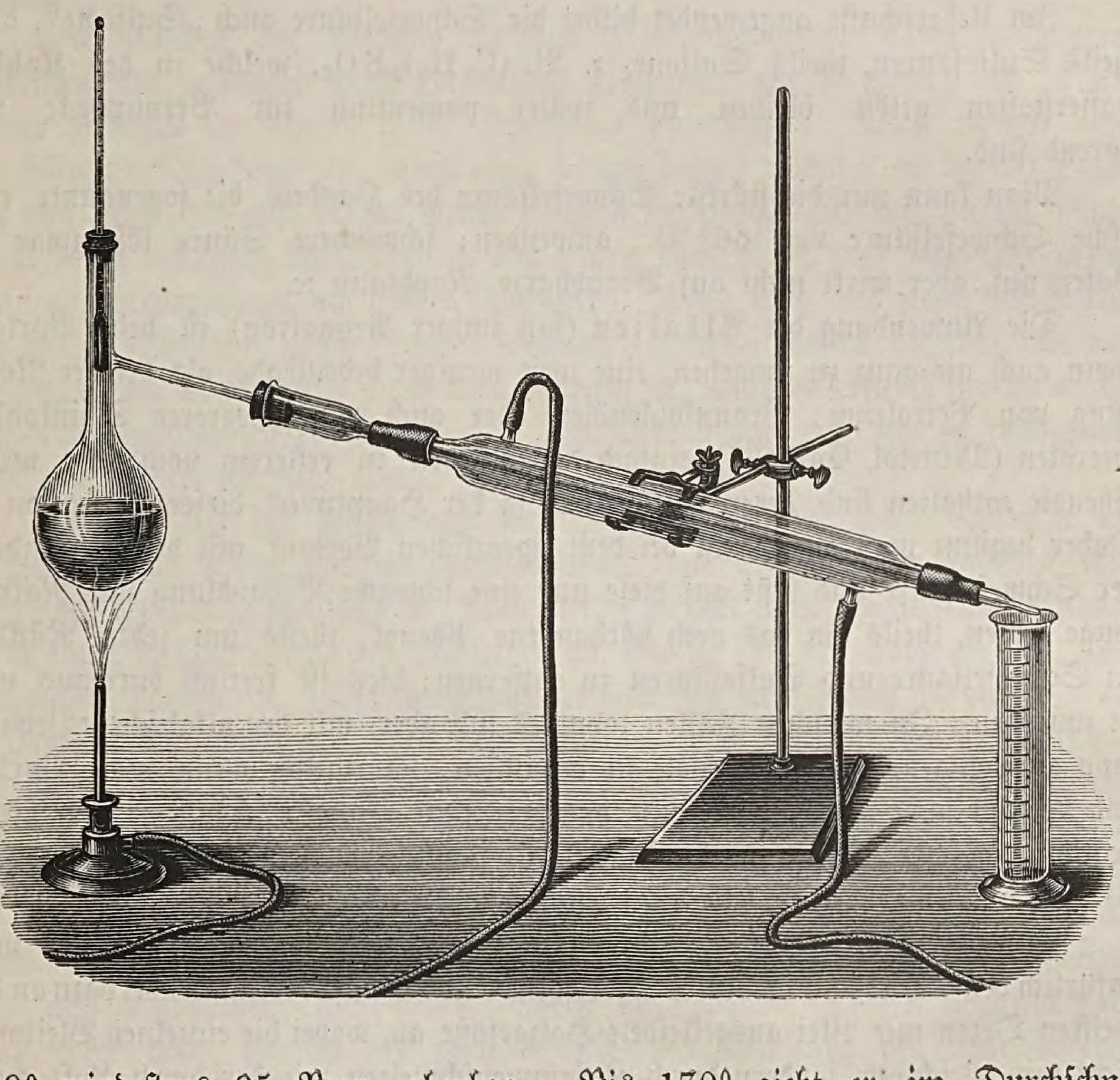
3 a ist das Resultat der Rectification der ersten 43 Proc. von 3; 5 a das der ersten 61 Proc. von 5.

Obige Tabelle zeigt, daß die Zusammensetzung des Vorlaufs namentlich bei den niedrigeren Siedpunkten eine sehr wechselnde sein kann, ohne daß dies durch

das specifische Gewicht irgendwie angezeigt würde. Letzteres ist daher absolut werthlos für die Bestimmung des Handelswerthes einer Rohnaphta; selbst eine einfache Destillation der letzteren genügt noch nicht und man sollte jedenfalls wenigstens das bis 130° Uebergegangene rectificiren. Selbst dann bekommt man noch immer ganz abweichende Resultate, wenn man, wie in England gebräuchlich, das Thermometer in die Flüssigkeit reichen läßt, je nach der Größe der Retorte, der Menge der Flüssigkeit u. s. w. Das einzig Zuverlässige ist es, wenn man das Thermometergefäß bis zur Höhe des Abzugsrohres reichen läßt und am besten in einem eigentlichen Fractionirkolben arbeitet, an welchen man einen Liebig'schen Kühler ansetzt (Fig. 50).

Ein guter Vorlauf sollte bei der ersten Destillation bis 100° mindestens 10 Vol.-Procent, bei der Rectification des bis 130° Uebergegangenen aber bis

Fig. 50.



100° mindestens 25 Proc. abgeben. Bis 170° giebt er im Durchschnitt 78 Proc. ab.

Watson Smith fand für den aus Theer von Wigan-Cannelkohle (S. 132) erhaltenen Vorlauf:

Unter	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
	15	20	10	6	9	7	11 Proc.

Der Vorlauf, ebenso wie die Leichtölnaphta, welche ja ganz parallel mit ihm läuft (S. 229), wird fast regelmäßig vor jeder weiteren Rectification einer chemischen Reinigung (Waschung) unterworfen, bestehend in einer Behandlung mit starker Schwefelsäure und Alkalien, seltener mit oxydirenden Mitteln.

Die Function der Schwefelsäure ist die: die Basen (Anilin ꝛc.) zu binden, die Brandharze zu zerstören, die Olefine aufzulösen, sowie überhaupt die durch sie veränderlichen Körper zu entfernen. Sie wirkt auch auf das Naphtalin und das Phenol unter Bildung von Sulfosäuren, welche sich in der übrigen Säure auflösen. Auf die eigentlich werthvollen Bestandtheile, das Benzol und dessen Homologen, namentlich die niedrigeren derselben, wirkt sie bei mäßiger Quantität und in der Kälte nur sehr unbedeutend ein; aber da ihre Einwirkung auch in dieser Beziehung nicht gleich Null zu setzen ist, so soll man sie nicht mehr als nöthig verlängern und auch keinen Ueberschuß über das zur Reinigung Nothwendige hinaus nehmen.

Im Ueberschusse angewendet bildet die Schwefelsäure auch „Sulfoöle", d. h. theils Sulfosäuren, theils Sulfone, z. B. $(C_6H_5)_2SO_2$, welche in den Kohlenwasserstoffen gelöst bleiben und später namentlich für Brennzwecke sehr störend sind.

Man kann nur die stärkste Schwefelsäure des Handels, die sogenannte englische Schwefelsäure von 66^0 B., anwenden; schwächere Säure löst zwar die Basen auf, aber wirkt nicht auf Brandharze, Naphtalin ꝛc.

Die Anwendung der Alkalien (fast immer Aetznatron) ist beim Vorlauf, wenn auch nie ganz zu umgehen, eine weit weniger bedeutende, als bei der Reinigung von Petroleum, Braunkohlenölen oder auch von schwereren Steinkohlentheerölen (Mittelöl, Carbolöl), einfach darum, weil in ersterem noch sehr wenig Phenole enthalten sind, deren Entfernung ja der Hauptzweck dieser Operation ist. Daher beginnt man auch meist bei dem eigentlichen Vorlauf mit der Anwendung der Schwefelsäure und läßt auf diese nur eine schwache Behandlung mit Natronlauge folgen, theils um das noch vorhandene Phenol, theils um jeden Rückhalt an Schwefelsäure und Sulfosäuren zu entfernen; dies ist freilich durchaus nicht zu umgehen. In manchen Fällen lohnt es sich aber, mit der alkalischen Behandlung anzufangen, um die Phenole zu gewinnen, namentlich wenn man Vorlauf und Leichtöl nicht getrennt hat, und das vereinigte Product schon vor der Rectification „wäscht". Das aus dem Vorlauf allein gewonnene Phenol zeigt nach Watson Smith einen sehr unangenehmen Geruch.

Der Mischapparat zur chemischen Reinigung der Rohnaphta muß natürlich den Säuren und Alkalien Widerstand leisten können. Man wendet dazu an den meisten Orten mit Blei ausgekleidete Holzgefäße an, wobei die einzelnen Bleitafeln nicht mit Weichloth, sondern durch Zusammenschmelzen mit der durch Luft angeblasenen Wasserstoffflamme verbunden sein müssen. An anderen Orten aber nimmt man gußeiserne Gefäße, welche so gut wie keinen Reparaturen ausgesetzt sind, die bei Bleigefäßen leicht vorkommen. Gußeisen wird von der starken Schwefelsäure überhaupt so gut wie gar nicht angegriffen, und noch weniger, wenn sie sich mit theerigen Bestandtheilen beladen hat. Daher kann man auch ohne allen Schaden gußeiserne Maschinentheile für Rührapparate anwenden, und

die Ablaßhähne findet man sogar oft aus Messing oder Rothguß gemacht, was bei reiner Säure natürlich ganz ausgeschlossen wäre.

Die Mischapparate müssen stets bedeckt sein, um die Verflüchtigung von Benzol während der Arbeit zu verhindern. Bei Handbetrieb läßt sich dieses natürlich nicht so vollkommen durchführen, als bei mechanischen Apparaten, wo der Rührer durch eine Stopfbüchse eintritt und im Uebrigen nur Einlaßröhren für Theeröl, Säure, Wasser und Lauge vorhanden zu sein brauchen.

Der Ablaßhahn muß jederzeit so eingerichtet sein, daß man die sich am Boden ansammelnde Reinigungssäure, sowie das Wasser ꝛc. bis auf den letzten Tropfen abziehen kann. Man giebt daher am besten dem Boden Fall nach einer Seite hin und bringt an der tiefsten Stelle den Hahn so an, daß kein Theil desselben über den Boden hinausragt, daß also durchaus keine Mischung von Flüssigkeiten beim Ablassen stattfinden kann, wenn man mit genügender Vorsicht verfährt.

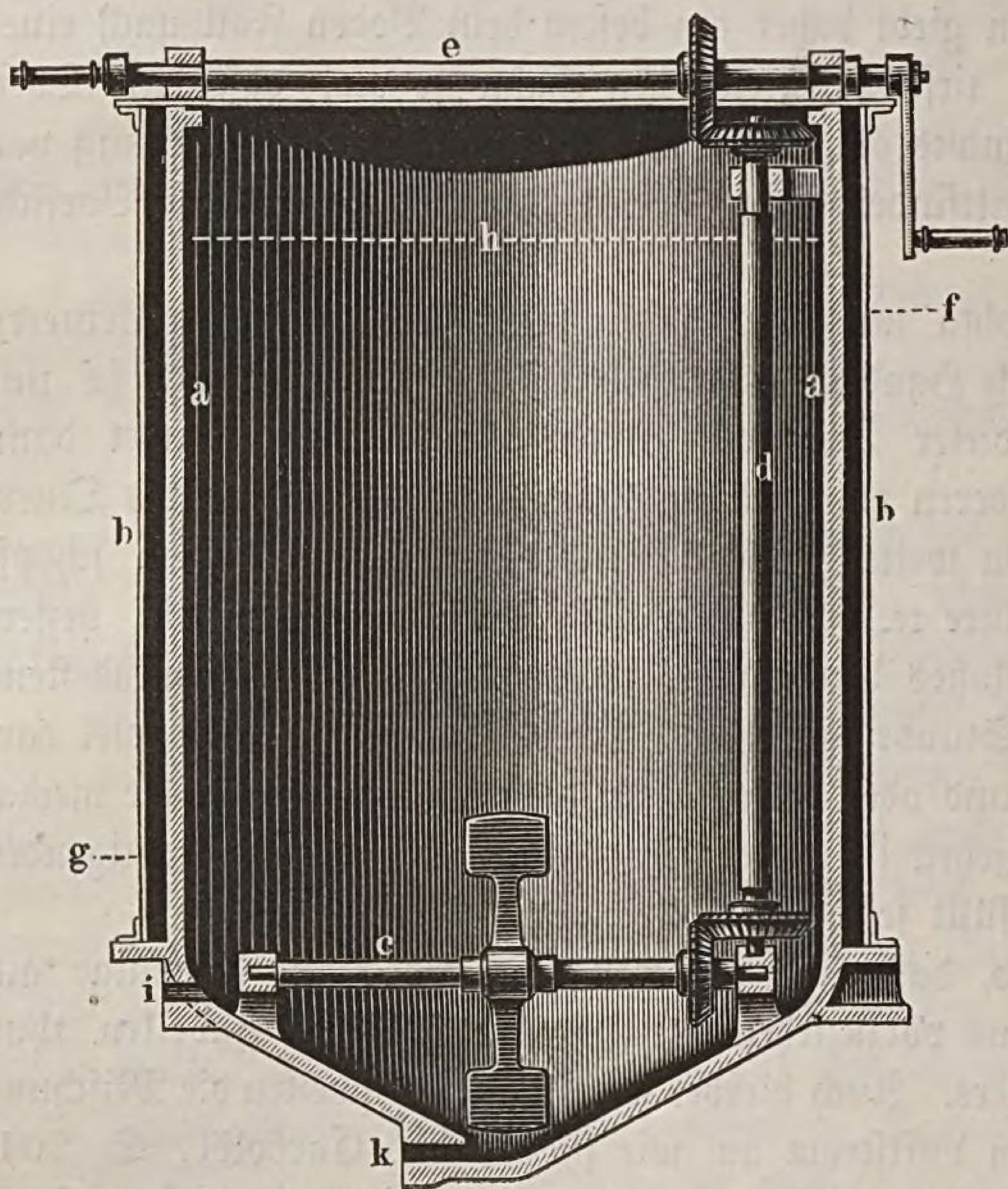
Das Mischen der Naphta mit den Reinigungsmitteln kann in kleineren Etablissements genügend durch Handarbeit geschehen, um so mehr, als ja nur wenige Procente des Theers dieser Operation unterliegen. Man wendet dann eine hölzerne Rührkrücke an, deren etwa 45 cm langes und 15 cm breites Querholz von sechs oder acht 25 cm weiten Löchern durchbohrt ist; mit diesem schöpft der Arbeiter beständig die Säure ꝛc. von unten nach oben, was eine viel bessere Mischung hervorbringt, als bloßes Umrühren. Man muß dies jedoch mindestens eine halbe, besser eine ganze Stunde fortsetzen. Hierbei kommt es nicht viel darauf an, ob der Mischbottich rund oder viereckig ist, während ersteres für die mechanischen Rührmaschinen vorzuziehen ist. Der Bottich darf von dem zu reinigenden Oele nur zu drei Vierteln gefüllt sein.

Es liegt auf der Hand, daß dem Mischen mit der Hand dasjenige auf mechanischem Wege weitaus vorzuziehen ist, und alle größeren Fabriken thun wohl auch heutzutage das Letztere. Auch hierbei wendet man zuweilen die Mischung durch einen vielfach vertheilten Luftstrom an, wie sie für das Carbolöl, S. 201, beschrieben worden ist. Die Mehrzahl der Fabriken zieht jedoch in diesem Falle mechanische Rührwerke vor, weil der Luftstrom leicht Verlust durch Mitführen von Benzol verursachen kann; doch wird dies kaum ernstlich sein, da das Mischen nur 10 bis 15 Minuten zu dauern braucht. Es seien daher hier wenigstens einige von den verbreitetsten Mischmaschinen kurz erwähnt. Schon S. 201 ist auf den Hübner'schen Apparat hingewiesen worden, welcher nach Art eines Butterfasses construirt ist, indem die Mischung durch einen vertical auf- und abgehenden, mit vielen Löchern durchbohrten Kolben geschieht (also ganz nach dem Princip der oben beschriebenen Mischung mit Handkrücken). Ein ähnliches Princip liegt dem nach Riebeck's Angaben von Jung und Must in Halle construirten Apparate[1]) zu Grunde, nur daß bei diesem die Bewegung, statt durch eine Transmission, durch einen direkt auf das Mischgefäß aufgesetzten Dampfcylinder geschieht, dessen Kolben mit der Mischscheibe an einer Kolben-

[1]) Beschrieben von Fuhst, Dingl. Journ. 166, 21.

stange sitzt. Die Mischmaschine von Rolle[1]) besteht aus einem schiefliegenden gußeisernen Fasse, dessen Schwerpunkt in die horizontale Welle fällt, mit Schöpflöffeln zum Auffangen der sich an der Peripherie bewegenden, schweren Säuren und Laugen. Diese, sowie die von Vogt[2]) construirte Mischmaschine scheinen weniger für unseren Zweck geeignet, als die Hübner'sche oder auch die von Jacobi[3]). Bei letzterer (Fig. 51) ist der gußeiserne Cylinder *a a* von einem äußeren schmiedeisernen Dampfmantel *b b* umgeben (welcher für Rohnaphta fortfallen kann, aber für Carbolsäure, Naphtalin ꝛc. unentbehrlich ist) und am Boden conisch vertieft. In dieser Vertiefung drehen sich die Schaufeln einer horizontalen Rührwelle *c*, welche durch eine verticale Welle *d* seitlich bewegt wird, so daß der Inhalt des Mischgefäßes überall frei zugänglich ist. Bei der aus der Figur ersichtlichen Einrichtung sind Stopfbüchsen vermieden, weil deren Packung gegen die Schwefelsäure nicht haltbar gemacht werden konnte und die Säure bald die Wellenhälse ausfraß, so daß eine Dichtung unmöglich wurde. Verbleien, Asbestpackung ꝛc. halfen nichts. Der Heizdampf tritt in der Höhe von *f* ein und das Condensationswasser bei *g* aus. *h* zeigt den Flüssigkeitsstand incl. Waschmittel. Die Stutzen *i* und *k* dienen zum gesonderten Ausflusse des Oeles und Waschmittels. Das Gefäß *a a* sollte aus einem Stücke gegossen und beim Gusse der Boden nach unten gerichtet sein, um Blasen zu vermeiden, welche besonders der Säure gegenüber sehr schädlich wären. Die Antriebswelle *e* macht 45 bis 50, die Rührwelle *c* 64 bis 72 Umdrehungen per Minute. Der Apparat, welcher bei der gezeichneten Größe 3 t faßt, kann von zwei Mann bedient werden, da das Drehen immer nur wenige Minuten dauert, und kann man von Maschinenbetrieb absehen.

Fig. 51.



Das Mischgefäß muß natürlich hoch genug angelegt sein, um von dem in seinem Boden angebrachten Hahne aus Fall zu haben, sowohl zum Abziehen der

[1]) Wagner's Jahresber. 1862, 680. — [2]) Dingl. Journ. 167, 261; nach Jacobi (ebendas. 168, 264) ganz unbrauchbar. — [3]) Dingl. Journ. 168, 261.

Schwefelsäure als zu dem der Waschwässer und Laugen. Die Schwefelsäure wird manchmal gleich in Ballons gefüllt, sonst aber durch eine Bleirinne nach einem außerhalb belegenen Reservoir abgeleitet. Die Waschwässer läßt man nicht direct weglaufen, weil es fast unmöglich ist zu verhindern, daß nicht hin und wieder ein wenig Oel mit denselben kommt. Man führt daher den Ablaufkanal in das Reinigungshaus hinein und läßt ihn daselbst in einem Wassersack endigen, in welchen man die Waschwässer durch eine Rinne einlaufen läßt. Zugleich giebt man dem Boden des Hauses Fall nach dieser Stelle hin, so daß irgend vergossene Oele nach diesem Wassersacke zu geschwemmt werden können. Der Abfluß findet aus dem Wassersacke in den Kanal nicht oben, sondern durch ein bis nahe an den Boden des Wassersackes reichendes Rohr statt, welches sich oben rechtwinklig abbiegt und durch die Seite des Wassersackes hindurch in den Abflußkanal reicht. Da nun der Abfluß immer vom Boden des Wassersackes ausgeht, so kann sich das Oel ungestört oben ansammeln, um von Zeit zu Zeit abgeschöpft zu werden.

Die Mischarbeit wird folgendermaßen ausgeführt. Man vernachlässige nie, nachdem die zu reinigende Naphta in den Mischbottich eingepumpt ist, derselben etwas Ruhe zu lassen und das sich unten ansammelnde Wasser, an welchem es nie ganz fehlen wird, vollständig abzuziehen, ehe man die Schwefelsäure zusetzt, welche sich sonst verdünnen würde. Ein umsichtiger Arbeiter ist im Stande (und dies gilt auch bei den folgenden Reinigungsarbeiten) durch vorsichtige Stellung des Hahnes, Beobachtung der Farbe und Probiren mit dem Finger das Wasser ohne einen Tropfen Oel abzulassen. Sollte es doch, etwa bei weniger geübten Arbeitern, vorkommen, daß etwas Oel mitläuft, so wird dieses in dem eben beschriebenen Wassersacke zurückgehalten.

Das Quantum der zur Reinigung erforderlichen Schwefelsäure ist natürlich den Umständen nach verschieden; doch nicht so bedeutend, als man denken könnte. Nach meiner früheren Erfahrung in Mittelengland genügte ein wenig mehr als 1 Pfund englischer Schwefelsäure per Gallone = gleich 1 kg auf 10 Liter des Oeles, und zwar sowohl bei Vorlauf als bei Leichtölnaphta (S. 229). Bei Mehrzusatz war der Reinigungsverlust größer, bei Minderzusatz waren die Destillate, namentlich die Brennnaphta, nicht mehr bleibend farblos und naphtalinfrei zu erhalten. Frisch destillirte Oele beanspruchen immer etwas weniger Säure als alte Oele, in welchen die Brandharzbildung schon weiter fortgeschritten war. Dem Gewichte nach entspricht obiges Verhältniß etwa 12 Theilen Schwefelsäure auf 100 Gewichtstheilen Naphta.

Bei Anwendung einer Mischmaschine genügt eine Zeit von 10 bis 15 Minuten zum gründlichen Durchmischen der Säure mit dem Oele. Hierauf muß man mindestens drei Stunden warten, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat. Noch besser nimmt man das Mischen als letzte Tagesarbeit vor und läßt über Nacht absitzen, aber auch nicht länger, weil die Reinigungssäure nach dem vollständigen Erkalten so dickflüssig wird, daß sie nur sehr schwer aus dem Hahne läuft; auch scheiden sich bisweilen ganze Klumpen einer pechartigen Masse aus, welche den Hahn ganz verstopfen. Wenn sich die Säure auch nach kürzerem Stehen allzu dick zeigt, so ist dies ein Zeichen, daß die Unreinigkeiten in diesem Falle sehr bedeutend waren, daß z. B. eine Verunreinigung des Vorlaufs mit übergestiegenem

Theer, oder der Leichtölnaphta mit leichtem Oel stattgefunden hat. Man hätte, wenn man dies vorher gewußt hätte, von vornherein mehr Schwefelsäure nehmen sollen und wird später auch mehr Lauge gebrauchen. Auf demselben Wege wird man also eine früher vorgefallene Nachlässigkeit der Arbeiter noch nachträglich entdecken können. Umgekehrt, wenn die Reinigungssäure zu dünn erscheint, ist dies ein Zeichen, daß zu viel Säure zugesetzt oder daß das Wasser nicht vollkommen abgelassen worden war. Beides sollte nicht vorkommen. Im Allgemeinen wird man finden, daß die Säure durch Aufnahme von Stoffen aus den Theerölen ihr Volum verdoppelt hat.

Es ist erforderlich, die Säure bis auf den letzten Rest abzulassen, und den Boden und Hahn des Gefäßes dem entsprechend einzurichten (S. 239). Wenn ein Rest von Säure zurückbliebe, so würde sich aus dieser beim Verdünnen durch das erste Waschwasser ein großer Theil der gelösten Stoffe wieder ausscheiden und die Naphta aufs neue verunreinigen, allerdings mehr mechanisch als durch Wiederauflösung, da die durch Schwefelsäure veränderten Theerstoffe kaum mehr in Naphta löslich sind. Schon wegen dieser Ausscheidungen beim Verdünnen der Reinigungssäure darf man diese unter keinen Umständen durch das gemeinschaftliche Abfallrohr mit Wassersack (S. 239) ablassen, da dessen Röhre sich sofort verstopfen würde; man muß sie vielmehr durch eine offene Rinne in den Hauptkanal oder, wenn es angeht, gleich in den Fluß laufen lassen, sonst aber in ein besonderes Reservoir, oder in Ballons, Fässer und dergleichen. Hölzerne Fässer halten einige Zeit, da die corrodirende Wirkung der Säure durch ihre theerigen Beimischungen sehr abgeschwächt wird; mit der Zeit werden sie aber angegriffen.

Die Reinigungssäure zeigt durchschnittlich 1,365 specifisches Gewicht und enthält etwa so viel Säure, als 45 Proc. englischen Vitriolöls entspricht. Sie ist für den Theerdestillateur eines der lästigsten Abfallproducte, das man sich denken kann, da sie beim Ergießen in Kanäle, Bäche und Flüsse alle Fische tödtet und schon von weitem durch den Gestank und die rothe Farbe des Wassers merklich wird. Es war also von vornherein geboten, sich nach irgend welcher Verwerthung für diese Säure umzusehen, selbst wenn man keinen Profit daraus zöge. Daß das aber nicht leicht ist, scheint mir dadurch erwiesen, daß mir in allen von mir besuchten Fabriken zugegeben wurde, man könne nichts mit der Reinigungssäure anfangen und lasse sie irgendwo vergraben oder weglaufen. Jedenfalls sollte man sie vorher durch Sättigung mit Kreide unschädlich machen.

Wenn man die Reinigungssäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, scheidet sich der größte Theil der Verunreinigungen als zähflüssige theerige Substanz von entsetzlichem Geruche an der Oberfläche aus und kann abgeschöpft werden. Dieser, ihrem Volum nach unbedeutenden Substanz, welche jedenfalls Derivate von festen Kohlenwasserstoffen enthält, kann man sich leicht durch Vergraben entledigen, aber auch durch Verbrennen, wo es auf die entstehende schweflige Säure nicht ankommt. Vielleicht wird sich aus dieser Substanz ein brauchbarer Farbstoff abscheiden lassen; wenigstens löst sie sich in Alkohol mit schöner rother Farbe auf. In Benzol oder Naphta ist sie unlöslich.

Die zurückbleibende Säure ist roth gefärbt und übelriechend, da sie immer noch eine, wenn auch geringe, Menge von theerigen Substanzen enthält. Man könnte sie zur Neutralisirung von Ammoniak, zur Fabrikation von Eisen- oder Kupfervitriol ꝛc. gebrauchen, aber stößt auch hierbei schon auf Schwierigkeiten in Folge der Verunreinigung der Producte durch die Beimengungen der Säure. Am leichtesten möchte es wohl noch angehen, sie bei der Fabrikation von Superphosphat mit zu verwenden; vermuthlich wird dieses dann durch die theerigen Substanzen zugleich Schutz gegen Insectenlarven u. dgl. gewähren. In Schottland scheint dies auch in der That zu geschehen.

Daß die Verwendung dieser Säure zur Sättigung des Phenolnatriums nicht angeht, ist schon (S. 205) erwähnt worden; abgesehen von den Farbstoffen würden schon die Sulfosäuren, welche stets darin enthalten sind, das Phenol verderben.

In der Fabrik von Young bei Edinburgh dampfte man früher die Reinigungssäure ein und verbrannte den Rückstand. Hierbei geht die Schwefelsäure in schweflige Säure über, welche man in Schwefelsäurekammern leitet und dort verwerthet. Auch wo man keine Schwefelsäurefabrik bei der Hand hat, und das dürfte wohl bei der Mehrzahl der Theerdestillationen zutreffen, könnte man doch die Reinigungssäure, ohne alle Verdünnung, vielleicht mit Zusatz von etwas Sägespänen, durch Erhitzen in eisernen Kesseln in schweflige Säure umwandeln und letztere zur Darstellung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen benutzen.

Ein Patent von W. P. Jenny[1]) zur Verwerthung der Abfallsäure bezieht sich zwar auf diejenige von der Petroleumreinigung, dürfte aber auch vielleicht in unserem Falle (wenn überhaupt) anwendbar sein. Man soll nach der einen Methode die Säure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen und das sich ausscheidende übelriechende Oel mehrmals mit kochendem Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda, waschen. Dann destillirt man es bis 250°, und bläst darauf 48 Stunden lang durch den in der Retorte gebliebenen Rückstand einen Strom Luft hindurch. Der Sauerstoff der Luft wird begierig absorbirt und es entsteht eine nach dem Erkalten tiefbraune, harzige Masse. Nach der anderen Methode erwärmt man die Abfallsäure mehrere Tage lang auf 100 bis 150°, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser untersinkt, gießt sie in Wasser und wäscht das Abgeschiedene mit viel Wasser, oder versetzt es vorher mit dem gleichen Volum Petroleumäther, in welchem Falle die Mischung obenauf schwimmt. Das je nach dem Grade der Oxydation mehr oder weniger harte Product ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, aber leicht löslich in allen Fetten und Oelen, Naphta, Benzol ꝛc., auch in Schwefelsäure von 66° B. Mit Guttapercha oder Kautschuk in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen bildet es einen elastischen Körper, welcher als Isolirungsmaterial dienen kann; in den leichten Kohlenwasserstoffen des Petroleums aufgelöst, giebt es einen brauchbaren Asphaltlack.

---

[1]) D. R. P. 3577; Dingl. Journ. **232**, 285.

Wir kehren zur Reinigung der Naphta zurück. Nach Abziehen der Schwefelsäure folgt ein Waschen mit Wasser. Man läßt etwa ein Fünftel vom Volum der Naphta an Wasser zulaufen, mischt eine Viertelstunde gut durch und läßt eine halbe Stunde absitzen. Das stark rothgefärbte Wasser wird durch den Bodenhahn, mit aller Vorsicht gegen das Mitkommen von Oel, abgelassen und fließt durch den Wassersack im Boden des Hauses (S. 239) fort. Diese Waschung wiederholt man noch drei Mal, und wenn das letzte Wasser noch etwas Färbung zeigt, noch einmal. Auch das fünfte Wasser schmeckt noch etwas bitterlich, was aber wohl mehr von der Naphta herrühren mag; auch eine schwache Reaction auf Lackmuspapier schadet nichts, aber jedenfalls sollte das Wasser so gut wie gar keine Färbung mehr zeigen.

Jetzt kommt die Behandlung mit Natronlauge. Man kann diese im verdünnten Zustande anwenden, etwa von 1,100 specifischem Gewicht. Ihre Quantität läßt sich nicht, wie diejenige der Säure, im voraus bestimmen, sondern ist bei jeder einzelnen Operation verschieden, so daß sie zwischen ein und einhalb bis sechs Raumtheilen der verdünnten Natronlauge auf 100 Raumtheile Theeröl schwanken kann. Man setzt die Lauge allmälig zu, während das Rührwerk umgeht, oder während (bei Handbetrieb) ein anderer Arbeiter umrührt. Sobald eine Aenderung der Farbe der Naphta eingetreten ist, hört man mit dem Zusatze von Lauge auf. Nach meiner Erfahrung ging die Farbe von Rothbraun in Hellbraun oder Braungelb über, und zwar ganz scharf und charakteristisch; in anderen Fällen soll man blaue oder violette Farben beobachten. Man mischt zuletzt noch gut durch, läßt eine Stunde absetzen, zieht die Lauge unten ab, wäscht noch zwei Mal mit Wasser aus und ist nun zum Destilliren bereit.

Der Verlust beim Reinigen betrug nach meiner Erfahrung durchschnittlich 8 Volumprocent der Mischung von Vorlauf und Leichtölnaphta. Bei guten Oelen sinkt er häufig auf 5 Proc., selbst 4 Proc., bei schlechten kann er auf 12 Proc. ansteigen. Frische Producte erfordern nicht nur weniger Reinigungschemikalien, als alte Oele (S. 239), sondern erleiden auch weniger Reinigungsverlust. Der letztere kann bei sorgloser Arbeit, wenn zuviel Naphta mit dem Wasser wegläuft, auf das Doppelte und mehr des wirklich unvermeidlichen steigen; auch der Wassersack kann nicht ganz davor schützen, da stets ein wenig Naphta im Wasser suspendirt bleibt.

Bei der Destillationsanalyse von gereinigter Naphta findet man die Siedepunkte meist ein wenig höher als bei derjenigen des Rohmateriales. Es wird also die Entfernung der hochsiedenden Körper (Phenole, Naphtalin, Basen) durch diejenige der leichter siedenden (Methane, Olefine, Schwefelverbindungen ꝛc.) mehr als compensirt. Eine vollkommene Reinigung, so daß nur Benzol und seine Homologen zurückbleiben, ist natürlich nicht zu erwarten; namentlich bleibt stets noch Schwefelkohlenstoff, oft in nicht unbedeutender Menge, zurück.

Die Mischmaschine befindet sich am besten in dem gleichen Raume, in welchem auch die Dampfblasen mit den Vorlagen, und die Vorlagen der Benzolblase (s. u.) stehen. Man sollte wegen der Feuersgefahr bei dem Bau dieses Gebäudes kein Holz anwenden, und am besten auch den Dachstuhl von Eisen machen; bei gewelltem Blech braucht man ja nur einen ganz leichten Dachstuhl. Im Dache

müssen schließbare Ventilationsklappen vorhanden sein. Feuer (selbst Zündhölzchen) sollten in diesem Raume nie gebraucht werden; die Beleuchtung sollte durch Reflectoren von außen, oder durch elektrisches Licht geschehen. Innen und außen sollten Wasserhähne und Schläuche vorhanden sein, um jeden Ort leicht mit Wasser erreichen zu können. Uebrigens eignet sich reines Wasser sehr schlecht zum Löschen eines Brandes von leichten Theerölen, weil diese auf ihm schwimmen; Ammoniakwasser dagegen, welches ja stets vorhanden ist, löscht ausgezeichnet, jedenfalls wegen der Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium aus demselben[1]). Auch Verschütten mit Sand, Asche rc. wirkt besser als Wasser. Am sichersten dürfte es sein, da ja ohnehin stets ein Dampfkessel vorhanden ist, ein oder mehrere Dampfrohre in den Raum einmünden zu lassen, aus welchen man durch von außen zugängliche Hähne beim Entstehen eines Feuers Dampf ausströmen lassen kann, welcher die Luft aus dem Raume verdrängt und das Feuer erstickt.

Das im Obigen beschriebene chemische Reinigungsverfahren ist wohl das fast allgemein übliche, mit der schon (S. 236) erwähnten Ausnahme, daß man zuweilen vor der Säurebehandlung eine solche mit Alkalien vornimmt, um die Phenole verwerthen zu können. Die jetzt zu erwähnenden anderweitigen Verfahren scheinen in der Praxis nicht oder nicht mehr üblich zu sein. Mansfield nahm auf jede Gallone Benzol (sage 9 Pfd.) $^1/_2$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_{16}$ Pfd. Salpetersäure von 1,30 specifischem Gewicht; zuweilen auch noch etwas Chlorkalk und Salzsäure. Für Toluol nimmt er $^3/_4$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_4$ Pfd. Salpetersäure. Zur alkalischen Waschung nimmt er Kalkwasser oder Natronlauge. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe läßt er 5 bis 6 Stunden mit einem Viertel ihres Volums Natronlauge von 1,130 specifischem Gewicht unter Rückfluß des Destillirenden sieden, destillirt dann ab und reinigt mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure.

Nach Ronalds und Richardson versetzt man zwei Mal mit Schwefelsäure, mischt mehrere Stunden, wobei sich große Hitze entwickelt (vermuthlich durch zu starke Einwirkung), wäscht mit Wasser und dann mit Kalkmilch oder verdünnter Natronlauge. Sie warnen davor, das Licht auf die frische Naphta einwirken zu lassen, weil sich sonst das Wasser daraus nicht leicht abscheide.

Young[2]) behandelt mit Chlorkalk unter allmäligem Zusatz von verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge, wodurch sich die oxydirten Producte als schwarze Schicht unten abscheiden, von welchen das klare Oel leicht abgezogen werden kann. Hierdurch lasse sich der Theer von Gasfabriken, in denen die reicheren schottischen Cannelkohlen verarbeitet werden, mit Vortheil in die gewöhnlichen Producte der Paraffinindustrie umwandeln (?).

Nach den Versuchen von Breitenlohner[3]), welche allerdings mit Torfölen angestellt waren, ist die Anwendung der oxydirenden Substanzen, sowie

---

[1]) Diese schon in meiner „Destillation des Steinkohlentheers“, 1867, S. 101, gemachte Bemerkung wird von Watson Smith (Chem. News, 2. Mai 1879) bestätigt.
[2]) Nach Hofmann's Report by the Juries, 1862, p. 140.
[3]) Dingl. Journ. **167**, 378.

auch diejenige des Kalkes an Stelle der Natronlauge, mit so viel Mißlichkeiten verknüpft, daß man doch immer wieder zu der von Schwefelsäure und Aetznatron zurückkommen muß.

Behandlung der chemisch gereinigten Naphta.

Man kann diese in verschiedener Weise vornehmen. Man kann das gewaschene Product entweder sofort mit Dampf destilliren und die Endproducte als Benzol, Auflösungsnaphta ꝛc. auffangen, oder man schaltet noch eine Destillation über freiem Feuer mit Fractionirung ein. Das erstere Verfahren scheint kürzer und einfacher; in meiner eigenen Praxis habe ich es nur in Fällen der dringendsten Eile vorgenommen, weil es dabei fast unmöglich war, die letzten Producte (namentlich die Brennnaphta) dauernd farblos zu erhalten. Dies war dagegen leicht möglich, wenn man vorher noch eine Destillation über freiem Feuer einschaltete und das Destillat in zwei, resp. drei Fractionen auffing.

Hierzu bedient man sich einer Blase von ganz genau derselben Form wie die Leichtölblase (S. 232); doch empfiehlt es sich der Reinlichkeit wegen, nicht diese letztere selbst zu verwenden, sondern eine besondere Rohbenzolblase anzulegen. Ihre Condensationsschlange kann ganz von Blei sein und muß, wegen der Flüchtigkeit des Benzols, ziemlich lang sein. Die Blase selbst, sowie der Kühlbottich, stehen unter einem Schuppen außerhalb des Reinigungshauses; die drei Vorlagen jedoch stehen entweder innerhalb desselben, oder sind doch durch Röhren mit dem inneren Raume verbunden, so daß ihr Inhalt von dort her zugänglich ist. Sie bestehen aus eisernen, dicht geschlossenen Kästen mit Mannloch und einem Loche zum Einlaufen des Destillates aus dem, für jede Vorlage einstellbaren Ende des Kühlrohres; dieses Loch darf nicht größer sein, als eben nöthig, und wird sofort nach dem Gebrauche verschlossen. Dieser dichte Abschluß geschieht nicht allein wegen des Verlustes, sondern namentlich auch wegen Feuersgefahr, da bekanntlich Benzoldämpfe selbst bei großer Verdünnung mit Luft noch Feuer fangen können.

Beim Feuern gilt dasselbe Princip wie immer: beim Anwärmen stark zu feuern, aber sofort mit dem Eintritt der Destillation die Hitze zu mäßigen. Anfangs läßt man das Kühlwasser so stark laufen, wie es das 25 mm weite Wasserrohr gestattet, so daß das Destillat ganz kalt unten abfließt; erst ganz gegen Ende der Destillation soll es lauwarm abfließen.

Die Fractionirung geschieht durchaus nach den Angaben des Thermometers, und es ist daher wohl stets ein solches auf der Blase angebracht. Dies hat den Uebelstand, daß man sich in Bezug auf das rechtzeitige Wechseln der Vorlage auf den Arbeiter verlassen muß. Man kann ihn jedoch sehr leicht controliren, wenn man 100 ccm der Flüssigkeit aus einer Glasretorte mit Thermometer destillirt und die bei den gewünschten Temperaturen übergehenden Volumina notirt. Nach sehr zahlreichen Versuchen, die ich angestellt habe, kommt man hierbei ganz auf dasselbe Resultat wie im Großen. Man berechnet nun die gefundenen Volumina auf die Quantität der Blasenfüllung (gemessen durch einen Meßstab am Misch-

gefäße vor dem Auspumpen oder in sonst geeigneter Weise), und zeigt danach dem Arbeiter an, wieviel Centimeter (Zoll) er in jede Vorlage einfließen lassen soll. Wenn man Inhaltstabellen für die verschiedenen Gefäße hat, so kann diese ganze Arbeit, einschließlich des Rechnens, in 10 Minuten beendigt sein. Man kann bei diesem Verfahren sogar der Anwendung eines Thermometers in der Blase ganz entrathen.

Die festen Punkte der Fractionirung muß man je nach der gewünschten Art des Endproductes verschieden nehmen. Wenn man sogenanntes 90procentiges Benzol (s. unten) darstellen will, muß man die erste Fraction bis 110°, die zweite bis 140° und die dritte bis 170° auffangen und dann aufhören. Die erste Fraction giebt dann bei der Dampfdestillation viel 90procentiges Benzol. Will man aber auf 50procentiges Benzol arbeiten, so genügt es, zwei Fractionen, bis 140° und von 140 bis 170°, zu machen. Die zweite giebt, wie wir sehen werden, später fast gar nicht unter 100° Uebergehendes, und liefert daher nur Naphta. Ueber 170° zu destilliren ist nicht räthlich, weil sonst die Qualität der letzten Naphta leiden würde; man läßt daher über Nacht erkalten und arbeitet den Rückstand in der Blase, wenn man will, noch einmal mit dem Leichtöl (Mittelöl) auf, um jede Spur von Benzolhomologen herauszuziehen. Die Dauer einer Destillation von etwa 3500 l beträgt 8 bis 9 Stunden, so daß man die Blase leicht einmal per Tag abtreiben kann; eine Reinigung derselben ist nur selten erforderlich.

Folgende Tabelle versinnlicht das Resultat meiner Erfahrungen über die Qualität der gewonnenen Producte, in Volumprocenten des Rohmaterials:

Rohmaterial	Destillat bis 140° (Erstes Product)	Destillat von 140 bis 170° (Zweites Product)	Blasenrückstand
Reiner Vorlauf . .	60 bis 61	15 bis 17	20 bis 22
Leichtölnaphta . .	30 „ 33	40	—
Gemisch von beiden	48 „ 52	22 bis 26	—

Zehntes Capitel.

Die Rectification mit Dampf.

Endproducte.

Die letzte Rectification der leichten Theeröle geschieht jedenfalls mit Hülfe von Dampf, theils durch indirecte Erwärmung, theils direct in die Flüssigkeit eingeblasen. Im letzteren Falle reißt der Dampf weit schwerer flüchtige Körper mit fort, als seiner eigenen Temperatur entspricht (vgl. Principien der fractionirten Destillation, S. 108), und man reservirt dies daher stets für das letzte Stadium, nachdem der indirecte Dampf seine volle Wirkung gethan hat. In der Regel haben die Dampfblasen Einrichtungen für beides. Ferner besitzen dieselben unter allen Umständen irgend welche Einrichtung zur Partialcondensation oder Dephlegmation, um eine schärfere Trennung der Producte zu ermöglichen.

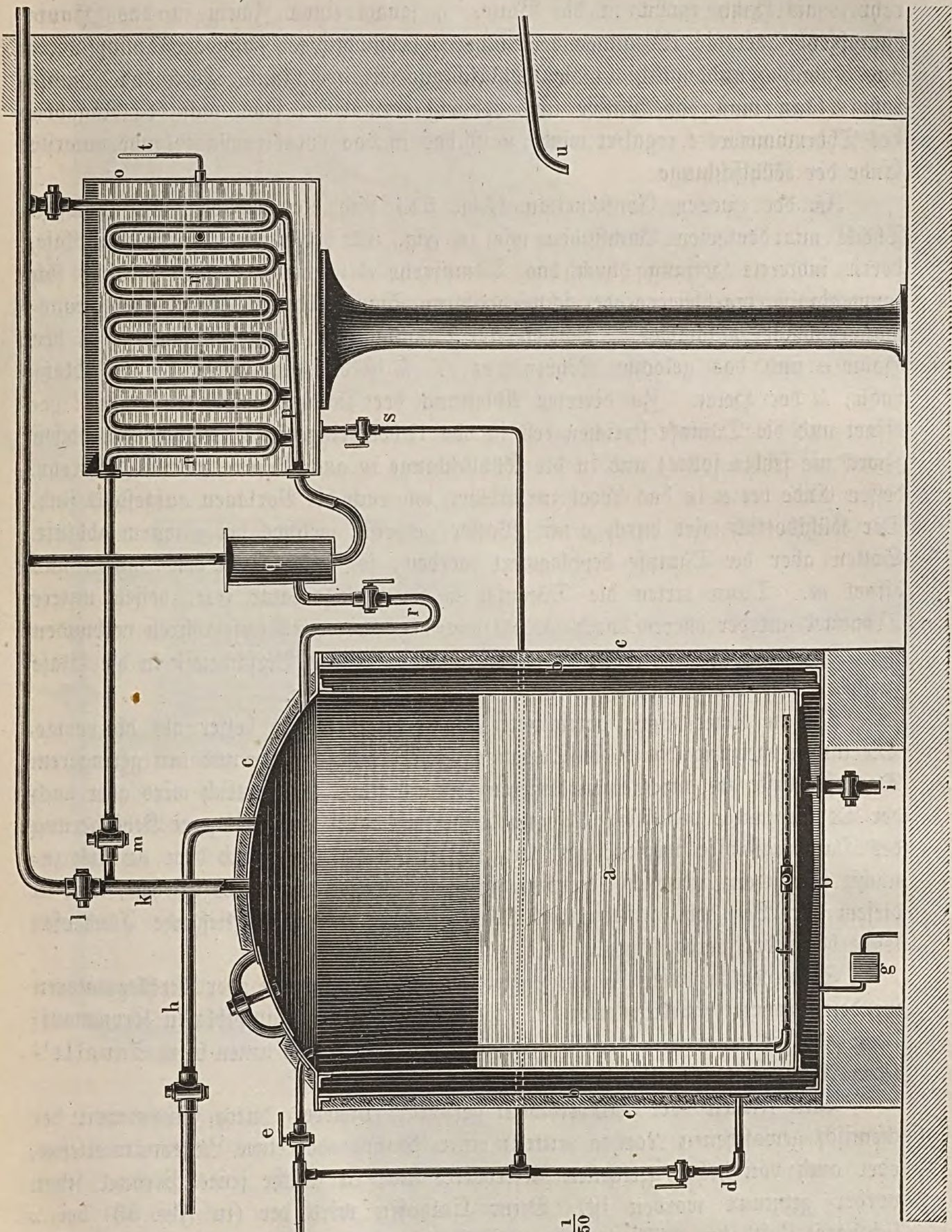
Der Dampf muß eine Spannung von mindestens $2^1/_2$ Atmosphären haben, besser mehr. Man sollte ihn, wenn auch nicht gerade überhitzen, doch wenigstens trocknen, indem man ihn z. B. durch eine Rohrschlange, oder auch nur durch einen langen, flachen Blechkasten gehen läßt, welcher von der Abgangshitze der Kesselfeuerung umspült wird.

Im Folgenden sollen zunächst zwei verschiedene Dampfblasensysteme gezeichnet werden, deren einzelne Haupttheile sich aber auch gegenseitig vertauschen lassen, so daß z. B. der Dephlegmator der zweiten Einrichtung auch für die erstere angewendet werden könnte ꝛc.

Fig. 52 zeigt eine in englischen großen Fabriken zu findende Construction. *a* ist die Blase selbst, aus Kesselblech zusammengenietet, cylindrisch mit flachem Boden und gewölbter Decke. *bb* ist ein schmiedeeiserner Mantel um die Seiten und den Boden herum, *cc* eine schlecht leitende Einhüllung beliebiger Art zur Verhütung von Wärmeverlusten. Zur Einführung des Dampfes dienen die Hähne *d* und *e*, von denen *d* den Raum zwischen Mantel und Blase, *e* das Innere vermittelst der gelochten Schlange *f* heizt, *g* ist ein Condensationswasserableiter für den Dampf aus *e*. Das Rohr *h* dient zum Speisen der Blase mit

Rohbenzol, *i* zum Ablassen des Rückstandes, *k* zum Ableiten der Dämpfe. Letzteres Rohr communicirt durch den Hahn *l* direct mit der außerhalb des Locales

Fig. 52.



aufgestellten Kühlschlange, oder, wenn *l* geschlossen und *m* geöffnet ist, zuerst mit dem aus Blei- oder Eisenröhren bestehenden Dephlegmator (Condenser) *nn*.

Letzterer befindet sich in dem mit Wasser gefüllten Gefäße *o*. Die sich in *nn* condensirende Flüssigkeit sammelt sich in dem Rohre *p* und fließt durch das Sammelgefäß *q* und das einen hydraulischen Verschluß bildende Schwanenhalsrohr *r* mit Hahn zurück in die Blase. *q* sendet einen Zweig in das Hauptdampfrohr, aber die Biegungen der Röhren verhindern es, daß der Dampf direct aus *a* nach *q* und mithin in die Kühlschlange streichen kann. Durch das Dampfrohr *s* kann man das Wasser in *o* beliebig erwärmen, was nach den Angaben des Thermometers *t* regulirt wird. *u* ist das in das Local zurückkehrende unterste Ende der Kühlschlange.

In der zweiten Construction (Fig. 53) sind die gleichen oder analogen Theile mit denselben Buchstaben wie in Fig. 52 bezeichnet. *a* ist die Blase, deren indirecte Heizung durch das Dampfrohr *d* vermittelt wird, welches sich inwendig in eine bleierne oder schmiedeeiserne Spirale *b* mit dem Condensationswasserableiter *g* fortsetzt. Die directe Dampfeinströmung geschieht durch den Hahn *e* und das gelochte Röhrenkreuz *f*. *h* ist das Speiserohr, *i* der Ablaßhahn, *k* der Helm. Zu directer Ableitung der Dämpfe wird der Hahn *l* geöffnet und die Dämpfe streichen erst in das Ueberspritzgefäß *v* (welches für diesen Zweck nie fehlen sollte) und in die Kühlschlange *w* aus 35 mm weitem Bleirohr, dessen Ende bei *u* in das Local zurückkehrt, wo auch die Vorlagen aufgestellt sind. Der Kühlbottich wird durch *x* mit Wasser gespeist, welches bei *y* warm abläuft. Sollen aber die Dämpfe dephlegmirt werden, so schließt man den Hahn *l* und öffnet *m*. Dann treten die Dämpfe in den Condensator *nn*, dessen untere Trommel mit der oberen durch ca. 50 nur 10 mm weite Kupferröhren verbunden ist. Das condensirte Oel läuft durch den hydraulischen Verschluß *r* in die Blase zurück. *s* ist das Dampfrohr für *o*, *t* das Thermometer.

Die in dieser Figur gezeichnete Construction scheint besser als die vorige. Die innere Heizung durch die Schlange findet doch schneller und mit geringerem Dampfverluste als durch einen äußeren Mantel statt. Namentlich wird aber auch der Dephlegmator von Fig. 53 gründlicher und dabei mit geringerer Behinderung des Dampfabflusses wirken, als der von Fig. 52. Beide sind dem an sich zunächst liegenden, nämlich einem einfachen Schlangenrohre, vorzuziehen, weil in diesem der Weg der aufsteigenden Dämpfe durch das zurückfließende Condensat leicht behindert werden kann.

Statt der in diesen Figuren gezeichneten Condensatoren oder Dephlegmatoren wenden manche Fabriken auch bei diesen gewöhnlichen Dampfblasen Kronenaufsätze oder vollkommenere Rectificationscolonnen an, wie sie unten beim Savalle'schen Apparate beschrieben werden.

Das Füllen der Dampfblasen geschieht entweder durch Einpumpen der chemisch gewaschenen Naphta mittelst einer Pumpe oder eines Luftdruckmontejus, oder auch von höher gelegenen Reservoirs aus, in welche jenes Product schon vorher gepumpt worden ist. Beim Einlaufen wird der (in Fig. 53 bei *z* sichtbare) Lufthahn geöffnet; statt desselben hat man wohl auch nur ein etwa 25 mm weites, durch einen Kork oder einen Schraubenstöpsel verschließbares Loch, welches zugleich zur Einführung eines eisernen Stabes dient, mit Hülfe dessen man den Flüssigkeitsstand in der Blase untersucht. Das Mannloch braucht

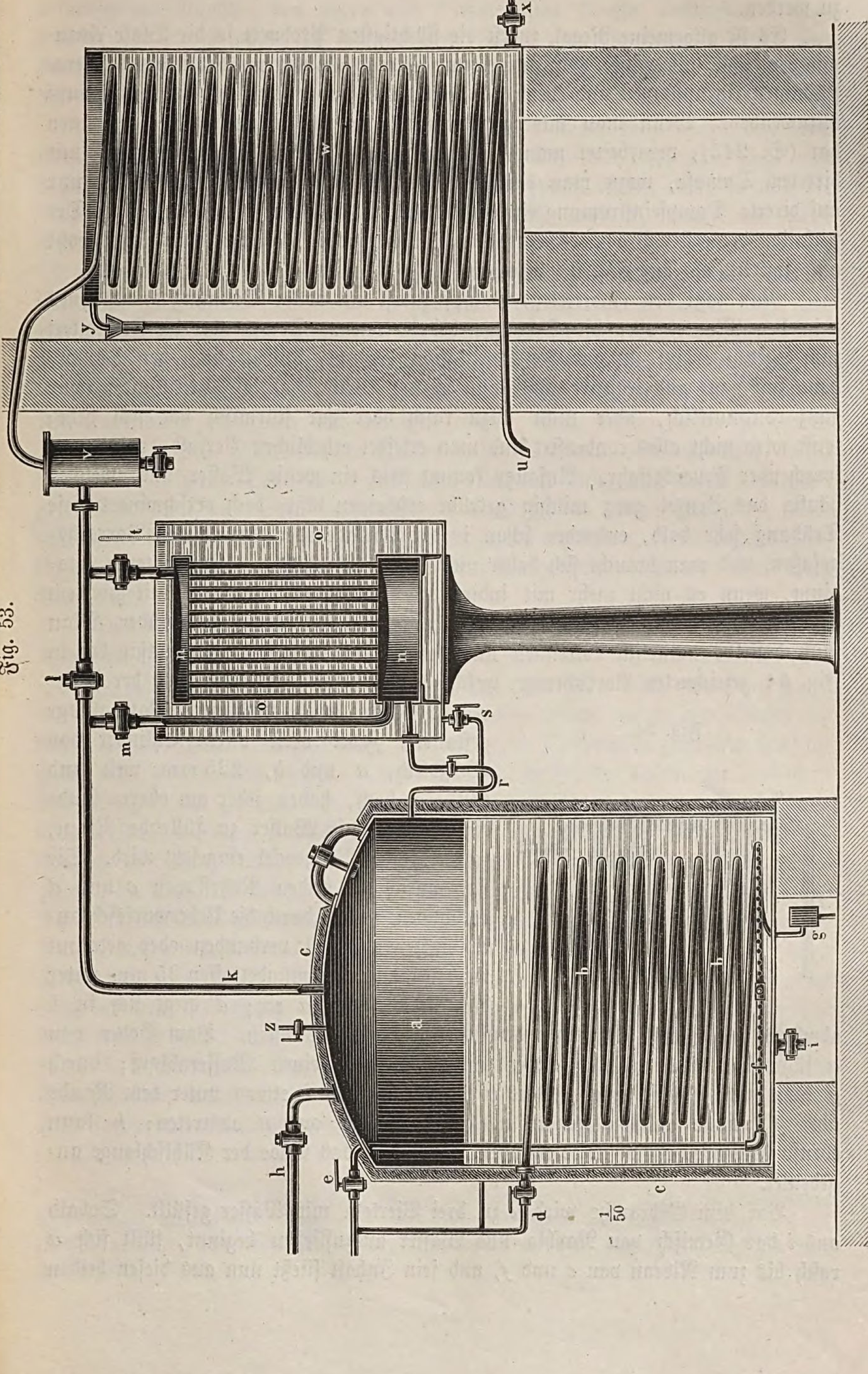


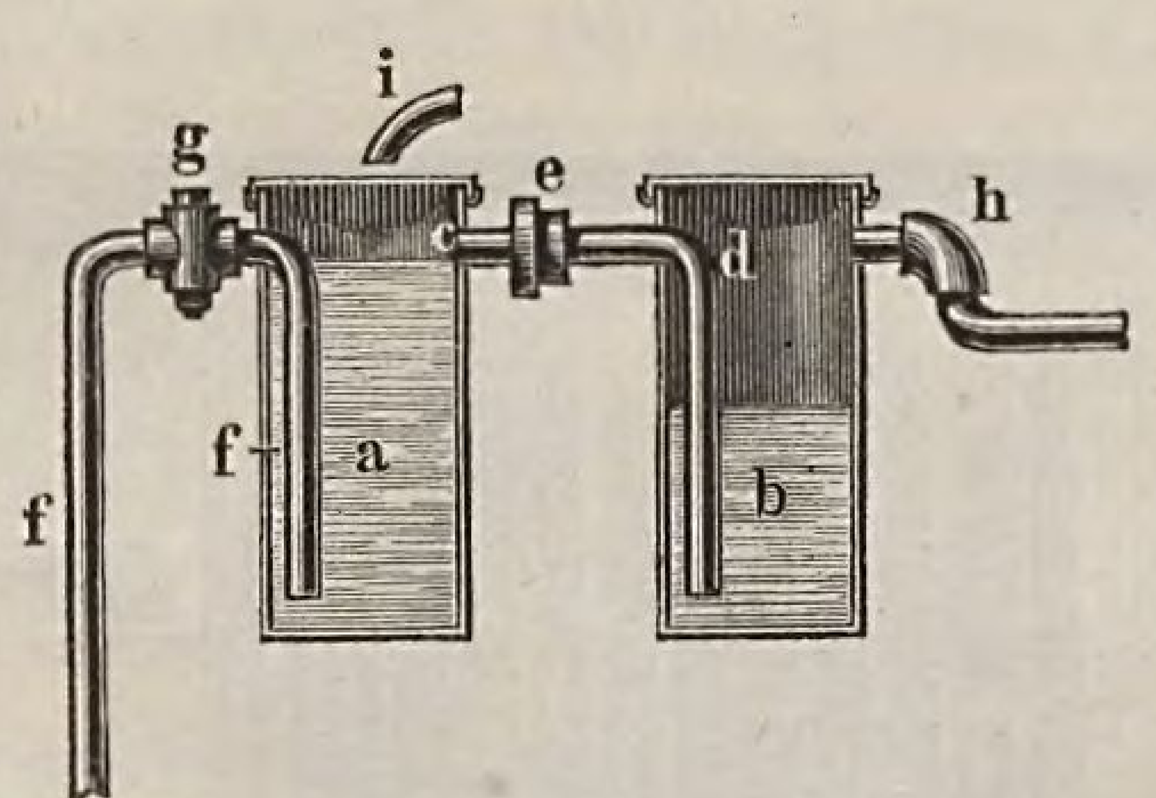
Fig. 53.

nur in längeren Zeiträumen zur Inspection und Reinigung der Blase geöffnet zu werden.

Es ist allgemeine Regel, zuerst die flüchtigsten Producte in die Blase einzupumpen und mit Hülfe von indirectem Dampf abzuleiten, dann die schwerer flüchtigen einzupumpen und ebenso zu behandeln, und erst zuletzt directen Dampf anzuwenden. Wenn man nur zwei Producte in der Rohbenzolblase gewonnen hat (S. 245), verarbeitet man beide getrennt, nämlich das zweite gleich mit directem Dampfe, wozu man eine besondere Blase anwenden kann, welche nur auf directe Dampfeinströmung eingerichtet ist. Es soll aber hier zunächst die Destillation des ersten Productes beschrieben werden, wobei die Buchstaben sich sowohl auf Fig. 52 als auf Fig. 53 beziehen.

Man läßt den (indirecten) Dampf zuerst mit voller Oeffnung des Hahnes *e* in den Mantel oder die Schlange bei *b* treten. Sowie aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt ist und die Destillation beginnt, schließt man den Dampfhahn fast ganz und regulirt ihn dann in der Weise, daß die Destillation zwar ganz continuirlich, aber nicht allzu rasch oder gar stürmisch vor sich gehe; sonst wird nicht alles condensirt und man erleidet erheblichen Verlust, neben entsprechender Feuersgefahr. Anfangs kommt stets ein wenig Wasser mit, welches häufig das Benzol ganz milchig getrübt erscheinen läßt; doch verschwindet diese Trübung sehr bald, entweder schon in der Vorlage oder aber in den Vorrathsgefäßen, und man braucht sich daher nicht dabei aufzuhalten. Im späteren Stadium, wenn es nicht mehr mit indirectem Dampfe geht und man mit directem Dampfe abblasen muß, kommt selbstverständlich sehr viel Wasser mit hinüber. Man muß dasselbe natürlich abtrennen und bedient sich dazu recht zweckmäßig der in Fig. 54 gezeichneten Vorrichtung, welche zugleich eine letzte Reinigung der späteren Destillate durch verdünnte Natronlauge gestattet. Zwei oben offene Cylinder von Weißblech, *a* und *b*, 225 mm weit und 600 mm hoch, haben jeder am oberen Ende eine offene, mit Wasser zu füllende Rinne, in welche ein Blechdeckel eingesetzt wird. Sie sind durch die beiden Rohrstutzen *c* und *d* verbunden, welche durch die Ueberwurfsschraubenmutter *e* schnell verbunden oder getrennt werden können. *c* mündet offen 25 mm unter dem Rande von *a* ein; *d* biegt sich in *b* abwärts und endigt dicht über dem Boden gleichfalls offen. Vom Boden von *a* führt das Rohr *f* nach außen und abwärts in einen Wasserablauf; durch *g* kann man *f* abschließen. Aus *b* führt das Rohr *h* etwas unter dem Rande ab. *f* und *c* müssen genau in gleicher Höhe aus *a* austreten; *h* kann ebenso hoch oder etwas tiefer münden. Bei *i* ist das Ende der Kühlschlange angedeutet.

Fig. 54.



Vor dem Gebrauche wird *a* zu drei Vierteln mit Wasser gefüllt. Sobald aus *i* das Gemisch von Naphta und Wasser auszufließen beginnt, füllt sich *a* rasch bis zum Niveau von *c* und *f*, und sein Inhalt fließt nun aus diesen beiden

Röhren ab; aber da sich Wasser und Naphta sofort scheiden, so wird oben aus *c* immer nur Naphta, von unten aus *f* immer nur Wasser ausfließen. Läge *f* tiefer als *c*, so würde sich ersteres ganz füllen und als Heber wirken, was durchaus nicht der Fall sein darf. Für den Nothfall ist der Hahn *g* angebracht, der aber nie in Gebrauch kommen sollte.

Aus *c* läuft die Naphta nach dem Gefäße *b* über, füllt dieses und läuft durch *h* in die Vorlagen ab. Wenn die späteren Destillate erscheinen, gießt man *b* zur Hälfte mit verdünnter Natronlauge (1,100 specif. Gew.) voll, so daß die Naphta durch diese hindurch nach oben gehen muß; warum, werden wir später sehen.

Von Vorlagen braucht man mindestens zwei; dies genügt, wenn man die Destillate von ihnen weg gleich in größere Vorrathsbehälter laufen läßt oder pumpt. Statt sie als geschlossene Eisenkästen mit Mannlöchern anzulegen, ist es besser, für diese ganz rein und farblos zu haltenden Endproducte offene Gefäße mit lose schließenden Deckeln anzuwenden, welche man nach jeder Operation im Augenblicke inspiciren und reinigen kann. Weil hierbei Eisen zu schnell rosten und in dem mitkommenden Wasser rothen Schlamm absetzen würde, wählt man lieber hölzerne Kästen mit Zink- oder Bleiauskleidung, mit etwas nach vorn gesenktem Boden, von dessen tiefstem Punkte ein Hahn den ganzen Inhalt der Vorlage direct in die großen Vorrathsbehälter abzuziehen gestattet, wenn letztere tiefer liegen; anderenfalls führt dieser Hahn zu dem Saugrohr einer Pumpe oder einem Montejus.

Das in neuerer Zeit durchgängig eingeschlagene Verfahren zur Trennung der Destillate ist dieses. Man arbeitet zuerst, wie schon erwähnt, nur mit indirectem Dampfe aus dem Hahne *e* (Fig. 52 oder Fig. 53). Natürlich entweichen zuerst die flüchtigsten Producte; aber schon zu Anfang kommt neben dem Benzol ein wenig Toluol, später noch weit mehr, wie das bei der Destillation gemischter Flüssigkeiten nicht zu umgehen ist (S. 109). Da nun im Handel bestimmte Qualitäten von „Benzin“ oder „Benzol“ (d. i. im commerciellen Sinne, wie unten zu beschreiben) verlangt werden, so muß man ein Mittel anwenden, um diese so viel als möglich in reinem Zustande zu erhalten und nur wenig Zwischenproducte zu erzeugen, die nochmals durch die Fabrikation durchgehen müssen. Dieses Mittel ist das Princip der theilweisen Condensation der Dämpfe mit Hülfe eines erwärmten Condensators, unter Rückfluß des Verdichteten in die Blase, wie es schon Mansfield gethan hat, also eine Dephlegmation (welcher Ausdruck von der Spiritusrectification hergenommen ist). Hierzu dient der in dem Bottich *o* erwärmte Condensator *n n*. Man zwingt also, durch Schließung des Hahnes *l* und Oeffnung von *m*, die durch *h* ankommenden Dämpfe in *n* einzuströmen, während man mittelst des Dampfhahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt. Für sogenanntes 90procentiges Benzol[1]) sollte das Wasserbad etwa 60°, für

[1]) Obwohl weiter unten speciell darauf eingegangen werden wird, sei doch schon hier darauf hingewiesen, daß man unter 90procentigem und 50procentigem Benzol solches versteht, von welchem 90 resp. 50 Volumprocente bis 100° (nicht bis 80°) übergehen.

50 procentiges Benzol 70 bis 80° warm sein; doch lassen sich diese Zahlen nicht absolut feststellen, und müssen bei jedem Apparat erst ausprobirt werden. Man hält die Temperatur in *o* möglichst constant. Das, was sich in *n* condensirt, fließt durch *r* stets nach der Blase *a* zurück; es wird dies wesentlich Toluol, mit nur wenig Benzol, sein. Manche Fabriken lassen es direct und continuirlich nach *a* einfließen (Fig. 53); andere schalten ein kleines Zwischengefäß ein (*q* Fig. 52, wo es durch die Gestalt des Condensators *n* räthlicher erscheint, den noch in *q* enthaltenen Dämpfen Eintritt in das Hauptdampfrohr zu gestatten); andere endlich lassen das Condensat aus *n* in eine besondere geschlossene Vorlage fließen, um es später für sich zu rectificiren. Was sich in *n* nicht condensirt hat, also Dämpfe von Benzol mit wenig Toluol, geht jetzt in das Hauptdampfrohr, von da in die Kühlschlange *w*, und das dort condensirte Benzol fließt durch *u* und die Separirungsflaschen, Fig. 54, in die Vorlage.

Nach einiger Zeit wird aus *u* fast gar nichts mehr kommen; jetzt muß man, um schwächere Benzole zu erhalten, die Temperatur in *o* steigern. Meist wird man, selbst wenn man reines Toluol machen will, noch mit Wasser in *o* arbeiten können, dann aber dasselbe zum Kochen erhitzen müssen. Wasser ist um so eher brauchbar, wenn man nur 30- oder 40 procentiges Benzol darstellen will, wie es die Regel ist. In den meisten Theerfabriken erstrebt man bei den weiteren Destillaten keine Trennung in reine Kohlenwasserstoffe und geht daher auch nicht mehr weiter in der Dephlegmirung. Wenn vielmehr aus der Kühlschlange *w* nichts mehr laufen will, so setzt man den Condensator *n* außer Thätigkeit, indem man den Hahn *m* schließt und *l* öffnet. Jetzt gehen alle Dämpfe direct nach *w* und werden dort condensirt, so daß man von Neuem eine reichliche Menge von Destillat bekommt. Nach und nach läßt dies wieder nach, und wenn man wenig oder nichts mehr hinüber bekommt, so stellt man den indirecten Dampf aus *e* ab, läßt durch Oeffnung von *d* directen Dampf aus den Löchern des Kreuzrohres *f* ausströmen und bekommt nun, selbst bei Dampf von nur $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären, eine reichliche Destillation von Xylolen und Trimethylbenzolen, welche Gemische wir als Auflösungsnaphta und Brennnaphta kennen lernen werden. Xylole werden jedoch jetzt auch in der Farbenfabrikation verwendet, und dann aus diesen Naphtasorten durch Savalle'sche Colonnenapparate (s. u.) abgeschieden.

Wir hätten nun zu beschreiben, nach welchen Principien die Trennung der Destillate, also die Fractionirung, stattfindet. Es scheint zwar am einfachsten, sich hierbei nach den Angaben eines Thermometers in der Blase, resp. im Dephlegmator, zu richten, aber da das erste Erforderniß das ist, Producte zu erhalten, welche gewissen Anforderungen des Handels entsprechen, und es nicht ganz leicht ist, dies mit dem Thermometer allein durchzusetzen, so muß man meist noch andere Kennzeichen zu Hülfe nehmen. Zunächst sei aber das Verfahren einer Fabrik beschrieben, welche eine Blase mit Kronenaufsatz besitzt und wesentlich nach dem Thermometer arbeitet. Man destillirt dort zwei Mal mit Dampf. Bei der ersten Destillation macht man folgende Fractionen:

1. Bis 103° (in der Blase), giebt 65= bis 70 procentiges Benzol.
2. 103 bis 110°, giebt 30 procentiges Benzol.
3. 110 bis 130°, giebt bei 100° nichts, bei 120° 60 Proc.
4. Ueber 130°, giebt Auflösungsnaphta.

Bei der zweiten Destillation wird wesentlich mit Hülfe der Dephlegmation gearbeitet. Wenn man die Fraction 1. der ersten Destillation rectificirt und den Dephlegmator bei 56° erhält, so erhält man in der Vorlage 90 procentiges Benzol; bei 80° aber bekommt man 50 procentiges Benzol. Das Thermometer in der Blase selbst zeigt, so lange 90 procentiges Benzol kommt, eine Temperatur von nicht über 100°. Wenn diese erreicht ist, läßt man die Fraction 2. der ersten Destillation zulaufen, läßt jetzt die Temperatur in der Blase bis 105° (im Dephlegmator auf 80°) steigen, wechselt die Vorlage und erhält nun 54 procentiges Benzol. Nun wechselt man wieder die Vorlage, läßt offenen Dampf in die Blase ein und fängt alles jetzt Destillirende als Auflösungsnaphta auf. Man könnte ohne Schwierigkeit in diesem Apparate und nach dieser Methode auch reines Toluol machen, Xylol schon weniger gut.

Andere Fabriken richten sich gar nicht nach der Temperatur in der Blase, sondern reguliren (was auch sicherer scheint), wesentlich nur nach derjenigen in dem Dephlegmator. Es liegt auf der Hand, daß man nach einigen Versuchen mit seinem Apparate dahin kommen kann, wenn man die Vorbereitungsoperationen immer in gleicher Weise ausführt, es allein durch genaue Regulirung der Temperatur des Dephlegmators zu erreichen, daß z. B. alles überhaupt durch den letzteren gehende Destillat, wenn es zusammengemischt wird, 50 procentiges Benzol ergiebt. Dann wird man erst die Vorlage wechseln, wenn nichts mehr durch den Dephlegmator passirt; ein zweites Mal, wenn indirecter Dampf gar nichts mehr auch mit Uebergehung des Dephlegmators liefert, und ein drittes Product wird man mit offenem Dampf erhalten.

Mit Sicherheit kann man sich übrigens doch nie auf diese Anzeichen verlassen, wenn man Producte von bestimmten Eigenschaften, wie sie im Handel verlangt werden, erzielen will, und man wird daher während der Operation öftere Probedestillationen im Laboratorium vornehmen müssen; manche Fabriken lassen überhaupt die Fractionirung ganz von diesen abhängen. Hierzu bedient man sich einer Glasretorte, oder noch besser eines sogenannten Fractionirkolbens mit Liebig'schem Kühler (Fig. 50, S. 235), wobei man als feste Punkte für die Fractionen nur 100° und 120°, für die späteren Destillate auch noch 130 und 160° annimmt.

In den meisten Fällen wird man wohl durch eine Destillationsanalyse der in der Dampfblase zu rectificirenden Charge oder sonst wie schon vorläufige Anhaltspunkte dafür haben, wie viel man von jeder Fraction erwarten könne. Man nimmt dem entsprechend kurze Zeit, ehe man glaubt, daß es Zeit zum Umwechseln sei, eine Probe des Destillates, natürlich nicht von oben weg, sondern nach gutem Umrühren des ganzen Inhaltes der Vorlage. Gesetzt man habe auf 90 procentiges Benzol zu arbeiten, und die Probe ergebe, daß zufälligerweise der Inhalt

der Vorlage gerade 90 Proc. bei 100° abgiebt, so muß man sofort die Vorlage wechseln, da man nicht hoffen kann, daß bei Fortsetzung der Destillation dieselbe Stärke irgend längere Zeit bestehen bleiben werde. Man soll eigentlich das Destillat immer etwas stärker als nöthig machen, ehe man es in die Vorrathsbehälter pumpt, um ganz sicher zu gehen. Bevor es weggepumpt wird, mißt man seine Höhe in der Vorlage und notirt dann das (mit Hülfe einer Tabelle zu findende) Volumen und die Analyse dieser Portion. Sie ist nun noch gerade auf die richtige Stärke herabzustimmen, und das geschieht durch Zusatz einer berechneten Menge von dem Inhalte der nächsten Portion. Man wird diesen vielleicht zu 70 Proc. oder noch höher finden, und muß ihn dann auf die beiden Vorrathsgefäße für 90procentiges und 50procentiges Benzol vertheilen. Die Berechnung dafür geschieht in folgender Weise. Gesetzt man habe aus der ersten Vorlage 600 l 95procentiges Benzol gepumpt und es finden sich in der zweiten 800 l von 75procentigem Benzol, so handelt es sich darum: wie viel muß man aus der letzteren noch zu der ersteren pumpen, um ein Handelsproduct von 90 Proc. zu erreichen? Man macht dazu folgenden Ansatz:

$$600 \times 95 + x \times 75 = (600 + x)\, 90$$
$$600\,(95 - 90) = x\,(90 - 75)$$
$$x = \frac{600 \times 5}{15} = 200.$$

Das heißt: Man muß zu den 600 l von 95 Proc. noch 200 l von 75 Proc. setzen und erhält dann 800 l von 90 Proc. Der Rest von 600 l 75procentigem Benzol wird in den Vorrathsbehälter für 50procentiges Benzol gepumpt und wiederum seine Quantität und Qualität genau angemerkt. Die dritte Vorlage finde man nun z. B. mit 720 l von 40 Proc. gefüllt. Man setzt jetzt an:

$$600 \times 75 + 720 \times 40 = (600 + 720)\, x$$
$$x = \frac{73\,800}{1320} = 55{,}9.$$

Das heißt: Wenn man den ganzen Inhalt der dritten Vorlage zu den 600 l von 75 Proc. pumpt, so erhält man immer noch ein zu starkes, nämlich 56procentiges Benzol, welches mithin noch einen entsprechenden Zusatz von der nächstfolgenden Vorlage erhalten muß. Die gegebenen Beispiele werden aber genügen, um die Rechnung auch für diesen und ähnliche Fälle auszuführen. Häufig wird man es auch vorziehen, die Benzole in den Vorrathsbehältern etwas stärker zu lassen und erst im Augenblicke des Versendens abzuschwächen, wobei man aber darauf halten muß, dies immer mit der bei der Rectification zunächst darauf folgenden Fraction, nicht mit einer schwerer flüchtigen zu thun.

Gesetzt, daß man gar nicht auf 90procentiges Benzol arbeiten wolle, so wird man alle eben beispielsweise erwähnten Destillate nach dem Behälter für 50procentiges Benzol pumpen, indem man jedesmal Quantität und Qualität notirt. Wenn man dann die Producte aus der Zahl der Liter mit der Anzahl Procente nimmt, diese alle zusammen addirt und durch die Zahl aller Liter zu-

sammengenommen dividirt, so wird man die Procentigkeit der Mischung finden. Allerdings ist die „Procentigkeit“ hier nur eine ganz scheinbare; ein 50procentiges Benzol hat keine Analogie mit einer 50procentigen Lösung irgend eines Salzes oder mit 50procentigem Spiritus; aber eine lange Praxis hat gezeigt, daß Rechnungen wie die oben ausgeführten ganz zuverlässig sind, indem sie in der Regel sogar das Product etwas mindergrädig erscheinen lassen, als es wirklich ist. Dies ist ein Fehler, über welchen der Käufer sich nicht beschweren wird, und welchen auch der Fabrikant, wenn ihm daran liegt, leicht verbessern kann. Bei wichtigen Lieferungen wird man sich natürlich nicht auf die Rechnung allein verlassen, sondern die Mischung noch besonders prüfen.

Solche Destillationsproben werden nur angestellt, so lange es sich um „Benzole“ (Benzine) im Sinne des Handels dreht. Man verlangt häufig 40procentiges, sogar bisweilen 30procentiges Benzol. Was nach diesen übergeht, ist jedenfalls größtentheils Toluol, und wird oft als solches (etwa 90 Proc. bis 120⁰ übergehend) dargestellt. Als nächstes Hauptproduct wird aber zuweilen auch noch Carburirnaphta aufgefangen. Nach einer von verschiedenen englischen Gasanstalten angenommenen Vorschrift von Letheby soll solche Naphta bei 130⁰ mindestens 70 Proc., bei 150⁰ mindestens 90 Proc. abgeben und ein specifisches Gewicht von 0,850 bis 0,870 haben. In der Praxis braucht man nur auf den ersten Punkt zu achten, da die beiden anderen dann von selbst folgen. Augenscheinlich besteht dieses Product wesentlich aus Xylol. Das specifische Gewicht beweist, daß keine Verfälschung mit Petroleumessenz stattgefunden hat. Bei dem Uebergange von Benzol zu Carburirungsnaphta muß man nicht unterlassen, das zweite Scheidungsgefäß (*b* in Fig. 54, S. 250) zur Hälfte mit schwacher Natronlauge zu füllen. Wenn man keinen speciellen Absatz für dieses Product hat, so destillirt man es um und spaltet es in Benzol und Auflösungsnaphta.

Nach einer Tabelle in Wurtz Dictionnaire de Chimie I, 1633, würde man in Frankreich etwas abweichend fractioniren. Nach ihm soll man als erste Hauptfraction die von 30 bis 150⁰ siedenden Theeröle auffangen und diese zuerst in Kesseln von 2000 l Inhalt mit Dampf oder freiem Feuer in zwei Theile trennen. Man destillirt nämlich zwei Drittel ab und läßt das rückständige Drittel zu der zweiten Hauptfraction, dem zwischen 150 bis 200⁰ siedenden Oele (vgl. bei Leichtöl, S. 231), laufen. Die überdestillirten zwei Drittel werden mit Säure und Lauge behandelt und nach dem Waschen rectificirt. Hierbei erhält man folgende Fractionen:

a) Von 30 bis 70⁰ siedend: Pentan, Hexan ꝛc.,
b) „ 70 „ 110⁰ „ Benzol und Toluol,
c) „ 110 „ 127⁰ „ Benzin Nr. I zum Fleckenreinigen,
d) „ 127 „ 140⁰ „ „ Nr. II „ „
e) Rückstand, kommt zur zweiten Hauptfraction.

So einfach und glatt, wie es hier hingestellt ist, kann man denn doch die Kohlenwasserstoffe nicht nach ihrer Flüchtigkeit trennen. In den mir bekannten Fabriken arbeitet man nirgends so.

Dasjenige, was auf die schwächsten Benzole, resp. auf Toluol, folgt, wird als Auflösungsnaphta (solvent naphtha) aufgefangen, und manche Fabriken machen überhaupt keine weitere Fraction, sondern nehmen hierzu alles, was man auch mit directem Dampfe noch aus der Flüssigkeit austreiben kann. Der Name rührt daher, daß dieses Product von den Fabrikanten wasserdichter Zeuge zum Auflösen oder Aufquellen von Kautschuk gebraucht wird. Neuerdings findet es umfangreiche Anwendung bei der Reinigung des Anthracens (S. 157), und es dient auch als Fleckenwasser. Es besteht größtentheils aus Xylolen und Trimethylbenzolen, enthält aber jedenfalls auch noch weitere, nicht genauer bekannte Körper. Die englischen Kautschukfabrikanten verlangen, daß die Auflösungsnaphta völlig frei von Naphtalin sei, welches in den letzten Dampfdestillaten schon in geringer Menge auftritt. Man darf also dann nicht so weit gehen, sondern muß abbrechen, wenn das Product bei 150° (manche gestatten 160°) 90 Proc. abgiebt und sein specifisches Gewicht im Ganzen genommen nicht 0,875 bei 15° übersteigt. Dies wird eintreten, sobald das aus dem Kühlrohr fließende Destillat 0,880 bei 15° zeigt. Da Unterschiede in der Temperatur ganz bedeutende Irrungen in der Beurtheilung des specifischen Gewichts hervorbringen können, so darf man nicht unterlassen, dasselbe (etwa mit Hülfe der im Anhange enthaltenen Tabelle) auf die Normaltemperatur zu reduciren.

Wenn man an bestimmte Normen für die Auflösungsnaphta gebunden ist, und wenn man andererseits Absatz für Brennnaphta hat, so fängt man das letzte Destillat als solche auf. Man geht mit dem Destilliren so weit, bis das Destillat anfängt etwas gefärbt zu kommen, wo man dann den Dampf sofort absperrt und die Operation beendigt. Wenn aber die Reinigung vorher recht gut geschehen war, so bleibt das Destillat ungefärbt, und man muß sich dann an andere Anzeichen halten, um zu beurtheilen, wann man aufhören soll. Ein sehr charakteristisches und deutliches, aber subjectives Zeichen ist wiederum der Geruch; ein ferneres, ganz unzweideutiges, ist das specifische Gewicht. Wenn eine rinnende Probe 0,900 zeigt, muß man einhalten; die ganze Naphta wird dann 0,880 bis 0,887 zeigen. Ein weiteres Zeichen für die Güte der Naphta ist, daß sich beim Schütteln derselben kein stehenbleibender Schaum erzeugt, sondern nur perlende, opalisirende Bläschen, welche sofort wieder verschwinden. Ferner soll sie nicht nach Naphtalin riechen und soll, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich wenigstens einige Tage farblos halten; dann wird sie dies im Dunkeln längere Zeit thun.

Uebrigens dauert die Destillation der 5 bis 8 Proc. Brennnaphta, welche man aus dem vereinigten ersten und zweiten Producte der Rohbenzolblase, d. i. deren Destillat bis 140°, bekommt, unverhältnißmäßig lange. Man zieht es daher oft vor, dieselbe gar nicht abzutreiben, sondern den nach Beendigung der Auflösungsnaphta bleibenden Blasenrückstand mit dem dritten Producte der Rohbenzolblase (S. 245), d. i. deren Destillat von 140 bis 170°, zu vereinigen, welches Product überhaupt nur mit offenem Dampfe rectificirt wird und nur Auflösungs- und Brennnaphta giebt.

Bei allen Destillationen mit offenem Dampfe hat die Ueberspritzbüchse (*v* in Fig. 53, S. 249), eine wesentliche Rolle zu spielen, um Färbung des

Destillates zu verhüten; sie muß täglich mindestens einmal geleert werden. Auch die Natronlauge in *b* (Fig. 54, S. 250) muß täglich erneuert werden.

Man kann aus dem ersten und zweiten Producte zusammen erwarten: 60 bis 70 Proc. an 50procentigem Benzol, 20 bis 25 Proc. Carburir- und Auflösungsnaphta, 5 bis 8 Proc. Brennnaphta.

Das dritte Product giebt 25 bis 50 Proc. beste Naphta, 50 bis 25 Proc. Brennnaphta, 25 Proc. Blasenrückstand und Verlust. Der Rückstand sinkt meist schon in Wasser unter, wird aber doch besser noch einmal zu dem leichten Oele gegeben.

Weitaus die meisten Theerdestillationen stellen nur sogenanntes 90- oder 50procentiges Benzol, zuweilen auch 40procentiges Benzol, Auflösungs- und Brennnaphta dar. Nur ausnahmsweise, und, wenn überhaupt, fast nur in den Farbenfabriken selbst, arbeitet man auf wirkliche Isolirung von Benzol, Toluol, Xylol ꝛc. hin.

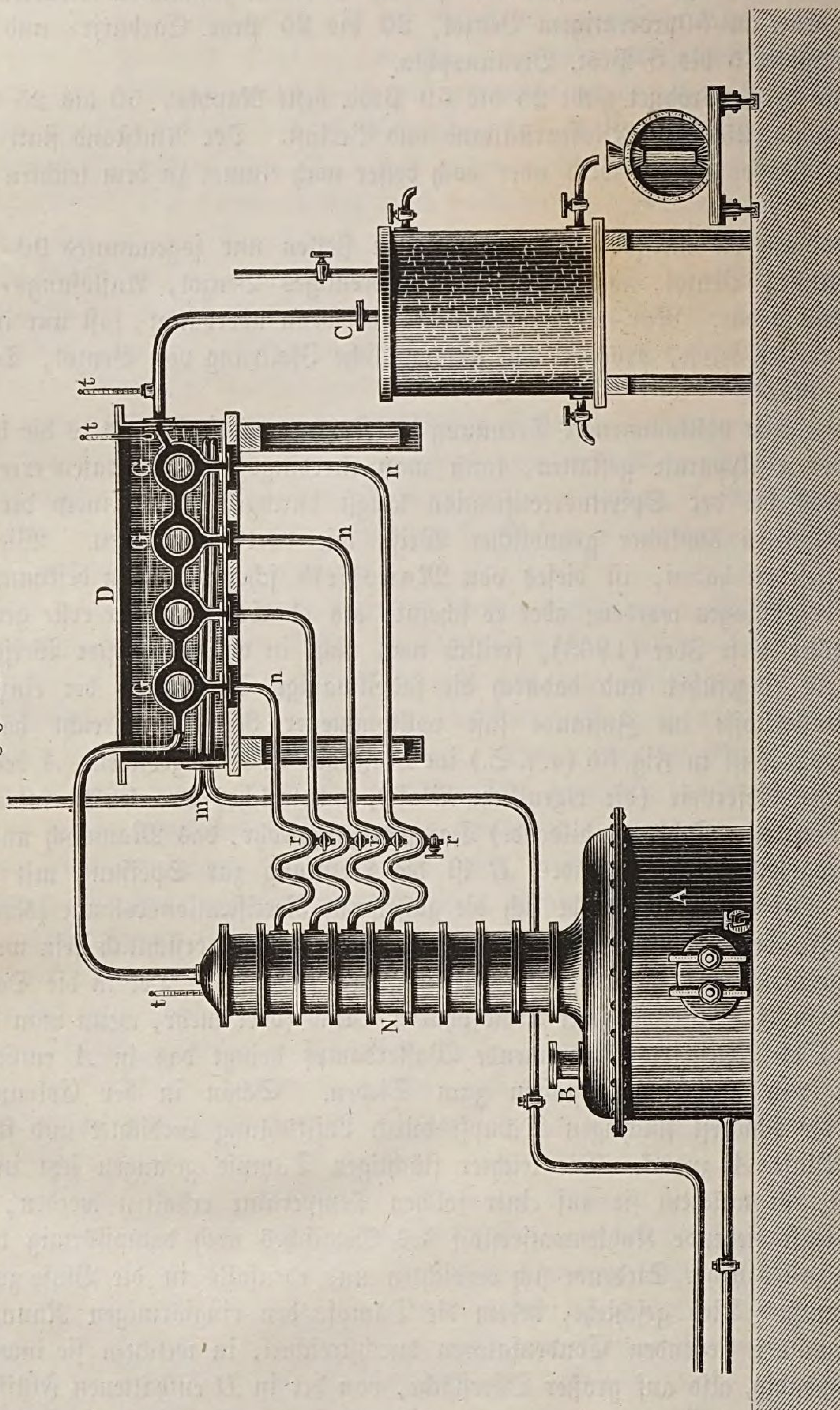
Eine weit vollkommenere Trennung der Kohlenwasserstoffe, als es die bisher beschriebenen Apparate gestatten, kann man allerdings mit Apparaten erreichen, welche das bei der Spiritusrectification längst durchgebildete Princip der Dephlegmation in ähnlicher gründlicher Weise wie dort durchführen. Wie wir S. 37 gesehen haben, ist dieses von Mansfield schon 1847 in bestimmtester Weise vorgeschlagen worden; aber es scheint, als ob Coupier der erste gewesen sei, welcher diese Idee (1863), freilich noch nicht in vollkommenster Weise, in die Praxis eingeführt und dadurch die fabrikmäßige Darstellung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Zustande fast vollkommener Reinheit erreicht hätte [1]). Sein Apparat ist in Fig. 55 (a. f. S.) im Maßstabe 1 : 50 abgebildet. *A* bedeutet das untere Reservoir (die eigentliche Blase), an welcher das links eintretende (im Innern eine Schlange bildende) Dampfheizungsrohr, das Mannloch und der Entleerungshahn sichtbar sind. *B* ist die Oeffnung zur Speisung mit Rohbenzol. Auf der Blase erhebt sich die gußeiserne Rectificationscolonne (Kronenaufsatz) *N*, deren Einzelheiten aus den folgenden Figuren ersichtlich sein werden. Das Thermometer *t* gehört zur Regulirung des Processes. Der in die Dampfspirale von *A* mit etwa zwei Atmosphären Druck (oder mehr, wenn man höher siedende Oele rectificirt) einströmende Wasserdampf bringt das in *A* enthaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen zum Sieden. Schon in der Colonne *N* werden die schwerst flüchtigen Dämpfe durch Luftkühlung verdichtet und fließen in die Blase *A* zurück. Die leichter flüchtigen Dämpfe gelangen jetzt in den Trog *D*, in welchem sie auf einer solchen Temperatur erhalten werden, daß der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff des Gemisches noch dampfförmig bleibt, während alles höher Siedende sich verdichten und ebenfalls in die Blase zurückfließen muß. Dies geschieht, indem die Dämpfe den ringförmigen Raum der neben einander liegenden Condensatoren durchstreichen, in welchem sie inwendig und auswendig, also auf großer Oberfläche, von der in *D* enthaltenen Flüssigkeit bespült werden. Wenn man nur Benzol und Toluol in reinem Zustande abscheiden will, genügt es, das Gefäß *D* mit Wasser zu füllen; denn für das bei

---

[1]) Bull. de Soc. ind. de Mulhouse 1866, 260. Dingler's Journal **181**, 385.

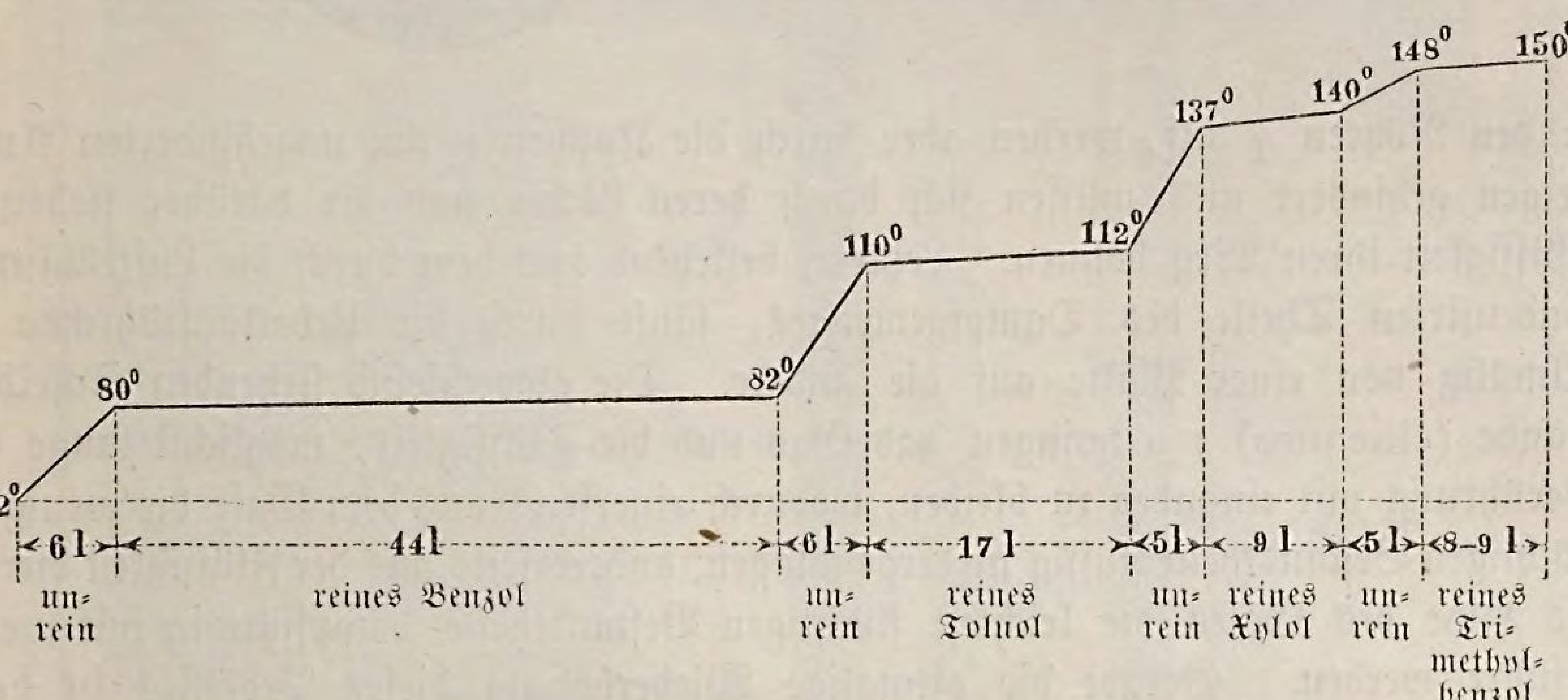
80,5° siedende Benzol soll die Temperatur in *D* (vermittelst der Dampfschlange *m* und des Thermometers *t*) auf 60 bis 70° erhalten werden, und für das bei

Fig. 55.



111° siedende Toluol genügt eine Temperatur von 100°. Will man aber auf Xylol oder gar auf Trimethylbenzole arbeiten, so muß man *D* mit einer Lösung

von Ammoniumnitrat (Siedpunkt 164°) oder mit Paraffin füllen [1]). Was sich nun in den Ringcondensatoren *G G* verdichtet, läuft durch die Röhren *n n*, deren Biegungen den Eintritt von Dämpfen aus *N* in *G G* verhindern, nach *N* zurück, und zwar sieht man, daß die zuerst condensirte Flüssigkeit weiter oben in der Colonne eintritt, als die später condensirte. Die Hähne *r r* dienen zur Entnahme von Proben und Controle der Operation. Die aus dem letzten Condensator austretenden Dämpfe gelangen in die Kühlschlange *C*, wo sie vollkommen verdichtet werden. Wenn man also ein Rohbenzol destillirt, so wird man zuerst das Wasser in *D* auf 60 bis 70° erhalten. Sobald aus der Kühlschlange *C* kein Benzol mehr ausfließt, wechselt man die Vorlage und läßt die Temperatur in *D* auf 100° steigen. Zuerst bekommt man ein wenig eines Gemisches, bald aber kommt reines Toluol, wobei man freilich in *A* Dampf von $3^1/_2$ Atmosphären Spannung anwenden muß. Wenn auch dieses aufhört, stellt man gewöhnlich die Destillation; wenn man aber will, kann man auch Xylole und Trimethylbenzole im reinen Zustande auf ähnliche Weise isoliren. Coupier hat durch folgende graphische Darstellung die Menge der Haupt- und Zwischenproducte verdeutlicht,



welche man mittelst eines Apparates aus 100 Liter eines von 62 bis 150° siedenden Rohbenzols (d. i. etwa 50procentiges Benzol nach gewöhnlicher Handelsbezeichnung) gewinnen kann.

Die Mittelproducte (in den steil aufsteigenden Theilen der Temperaturlinien) werden von Neuem für sich fractionirt.

Man bekommt also neben 44 Thln. reinem Benzol und 17 Thln. reinem Toluol noch

a) 6 Proc. Vorlauf, zum Theil Schwefelkohlenstoff, Olefine ꝛc., welche man nur wenig verwenden kann, meist wohl der Auflösungsnaphta (dem „Fleckenwasser") zusetzt.

b) 6 Proc. eines Zwischenproductes zwischen Benzol und Toluol, das zur Rectification zurückgeht.

---

[1]) Hierfür braucht man dann in dem Schlangenrohr der Blase *A* Dampf von 6 bis 7 Atmosphären Spannung und arbeitet nicht gern auf diesem Wege.

c) Ca. 27 Proc. höhersiedende Producte, welche früher gar nicht mehr getrennt wurden und gleich zum Fleckenwasser gingen, aus denen aber jetzt das Xylol (9 Proc.) öfters abgeschieden wird.

Nach Häussermann[1]) soll man aus sogenanntem 90procentigem Benzol des Handels bekommen: 6 bis 7 Thle. Vorlauf, 65 bis 70 Thle. reines Benzol und entsprechend weniger Toluol.

100 Thle. Theer liefern im Ganzen ungefähr 0,6 Thle. Benzol, 0,4 Thle. Toluol und 0,5 Thle. höhere Homologe.

Fig. 56 und 57 zeigen den Durchschnitt und Grundriß der einzelnen Becken der Rectificationscolonne *N* im Maßstabe 1 : 25. Die Dämpfe steigen

Fig. 56.

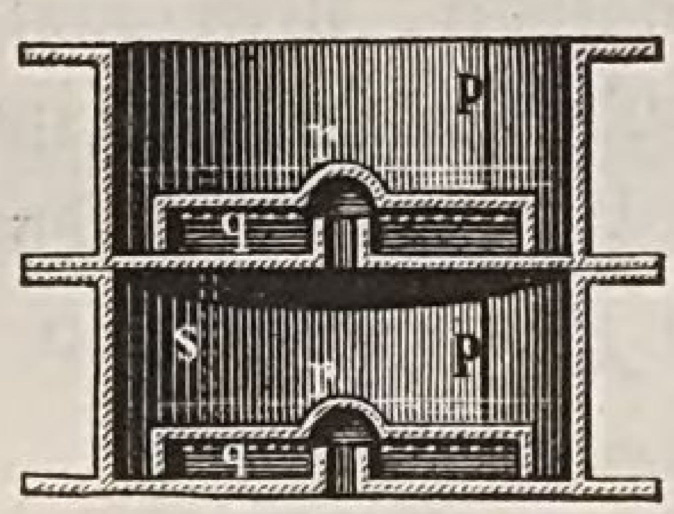
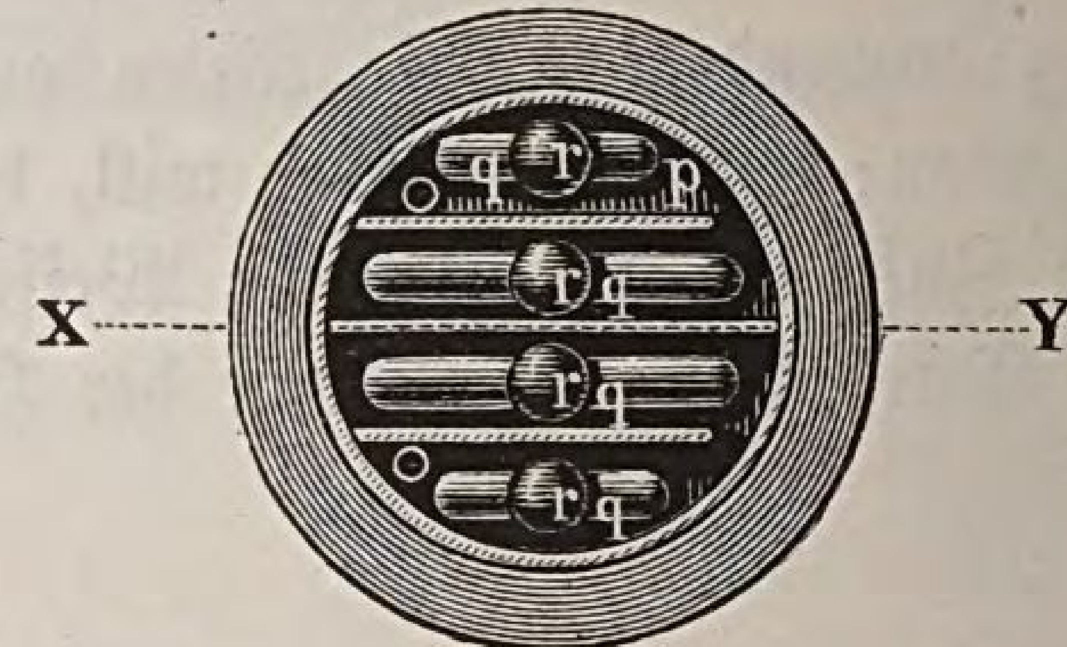


Fig. 57.



in den Röhren *q* auf, werden aber durch die Kappen *r* am ungehinderten Aufsteigen gehindert und müssen sich durch deren Löcher und die darüber stehende Flüssigkeit ihren Weg bahnen. Letztere, bestehend aus dem durch die Luftkühlung condensirten Theile des Dampfgemenges, läuft durch die Ueberlaufröhrchen s allmälig von einer Platte auf die andere. Die abwechselnd stehenden Scheidewände (chicanes) *pp* zwingen das Gas und die Flüssigkeit, möglichst lange in Berührung mit einander zu bleiben, wodurch einerseits aus dem Gase die weniger flüchtigen Bestandtheile flüssig niedergeschlagen, andererseits aus der Flüssigkeit durch die Hitze des Gases die leichtest flüchtigen Bestandtheile dampfförmig mit weggeführt werden. Gerade die oftmalige Wiederholung dieses Processes in den 9 oder 10 Becken der Colonne macht die Fractionirung zu einer viel gründlicheren, als es selbst mehrfache Rectificationen ohne dieselbe gethan haben würden.

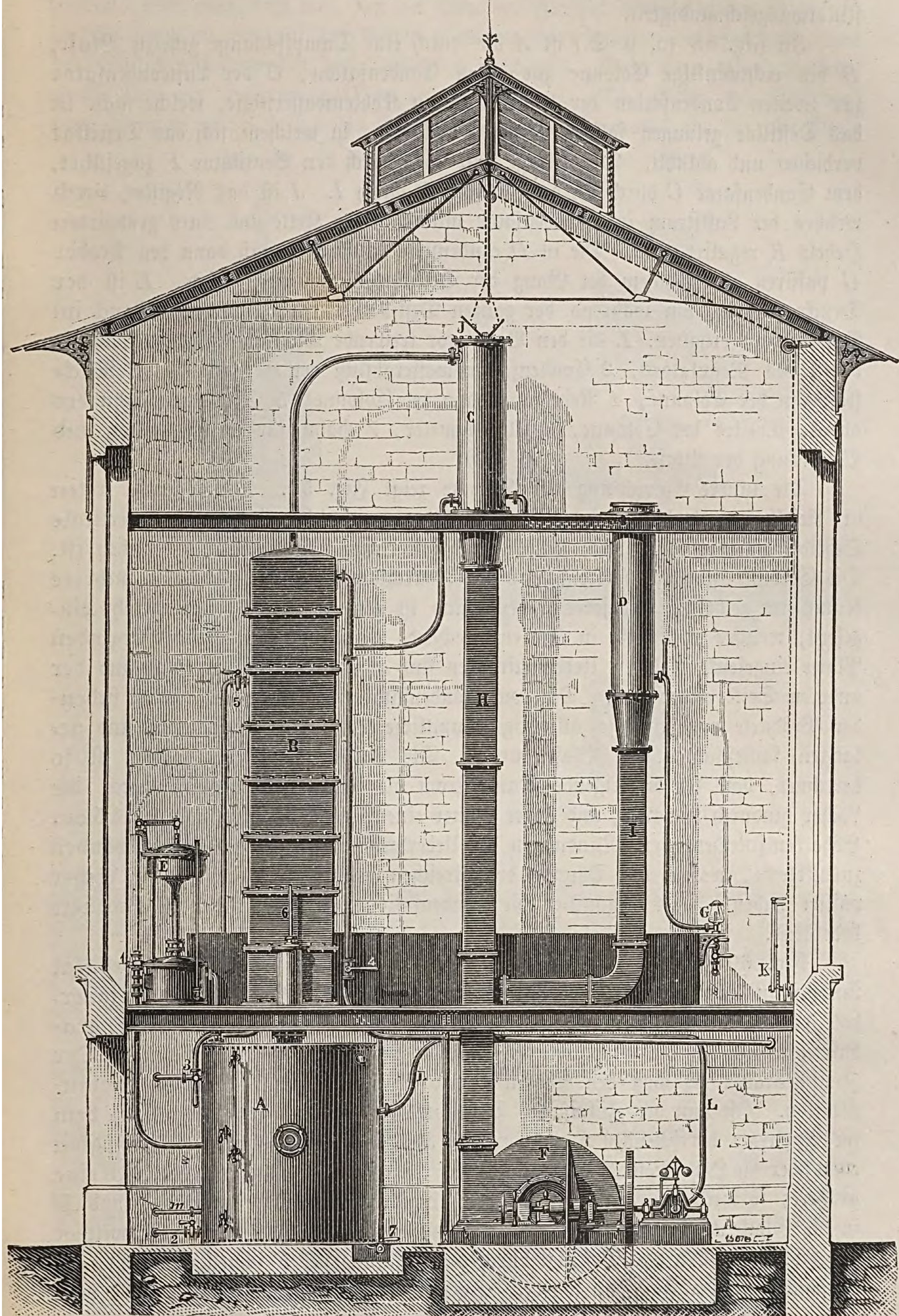
Der Apparat von Coupier selbst scheint sich nicht viel weiter verbreitet zu haben; dagegen genießen die aus Kupfer construirten Rectificationsapparate der Firma D. Savalle fils zu Paris eines ausgezeichneten Rufes gerade auch für die Theerkohlenwasserstoffe und werden auch in Deutschland angewendet, auch in den Theerdestillationen selbst, wo man nicht auf die reinen Kohlenwasserstoffe, sondern auch auf 90- oder 50procentiges Benzol ꝛc. arbeitet. Der Apparat sei hier nach der von R. Meyer[2]) gegebenen Beschreibung und Abbildung wiedergegeben.

Bei Savalle's Apparat wird die Condensation ganz und gar durch einen Luftstrom bewirkt, dessen Stärke durch ein Register regulirt wird; ferner enthält er die von derselben Firma schon früher bei der Spiritusrectification angewende-

---

[1]) Ind. d. Theerfarbstoffe S. 16. [2]) Bolley-Birnbaum, Handb. d. chem. Technologie, Bd. V, S. 542 ff.

Fig. 58.



ten Vorrichtungen zur Regulirung des Dampfdruckes und zur Controle der Destillationsgeschwindigkeit.

In Fig. 58 (a. v. S.) ist *A* die durch eine Dampfschlange geheizte Blase, *B* die rechtwinklige Colonne zur ersten Condensation, *C* der Luftcondensator zur zweiten Condensation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe, welche nicht in das Destillat gelangen sollen, *D* der Luftkühler, in welchem sich das Destillat verdichtet und abkühlt. Die nöthige Luft wird durch den Ventilator *F* zugeführt, dem Condensator *C* durch *H*, dem Kühler *D* durch *I*. *J* ist das Register, durch welches der Luftstrom im Condensator mittelst einer Kette und eines graduirten Hebels *K* regulirt wird. Die in *D* condensirte Flüssigkeit muß dann den Prober *G* passiren, in welchem der Gang der Destillation controlirt wird. *E* ist der Druckregulator, um während der ganzen Destillation einen constanten Druck im Apparate zu erhalten. *L* die den Ventilator treibende Dampfmaschine, *1* Dampfventil des Regulators, *2* Condensationswasserabfluß der Heizschlange, *3* Rückflußhahn der Colonne, *4* Reinigungshahn der Colonne, *5* Entleerungshahn des oberen Theiles der Colonne, *6* Thermometer, *7* Hahn für die Entleerung und Beschickung der Blase.

Die innere Einrichtung der Colonne zeigt Fig. 59. Die Dämpfe treten in dieselbe durch den cylindrischen Behälter *a*, welcher durch eine verticale Scheidewand der Höhe nach getheilt und mit einem Thermometer *b* versehen ist. Die Colonne ist durch horizontale, vielfach durchlöcherte Scheidewände in mehrere Kammern getheilt. In jeder Scheidewand ist ein verticales Ueberlaufrohr eingesetzt, welches theilweise in eine entsprechende Vertiefung der darunter liegenden Platte eingesenkt ist; diese Ueberlaufröhren sind abwechselnd an der einen und der anderen Seite angeordnet. Die vom Condensator zurückfließenden, höher siedenden Producte passiren also allmälig sämmtliche Kammern der Colonne und gelangen schließlich in die Blase zurück. Die Durchbohrung der Platten ist so berechnet, daß der aufsteigende Dampfstrom die Flüssigkeit hindert, durch die Löcher hindurch zu fallen, und daher immer eine Flüssigkeitsschicht von 4 bis 5 cm Höhe (entsprechend den Mündungen der Ueberlaufröhren) auf den Scheidewänden zurückbleibt, welche die Dämpfe durchstreichen müssen, nachdem sie die Löcher passirt haben. Dies begünstigt die Condensation der höher siedenden Producte bedeutend.

Fig. 60 stellt den Prober dar. Aus dem Kühler gelangt das Destillat zunächst in den ringförmigen Zwischenraum zwischen der Röhre *C* und der innerhalb derselben befindlichen engeren Röhre *F*. Diese ragt mit ihrem oberen, graduirten Theile in die Glasglocke *E* und hat bei *F* eine kleine Oeffnung. Der Zwischenraum zwischen den Röhren *C* und *F* ist mit der Glocke *E* in Communication. Ist nun der Zufluß des Destillates ein solcher, daß letzteres bei dem im Apparate herrschenden Druck durch *F* abfließen kann, so wird die Flüssigkeit nicht über die Höhe dieser Oeffnung steigen. Ist aber die Zuflußgeschwindigkeit eine größere, so wird die Flüssigkeit aus dem ringförmigen Raume zwischen *C* und *F* in die Glocke *E* steigen. Hierdurch aber entsteht ein hydraulischer Druck, welcher zur Folge hat, daß das Destillat durch die Oeffnung bei *F* schneller abfließt, als es ohne dies der Fall sein würde. So wird sich ein Gleichgewichtszustand her-

stellen, und man sieht ein, daß die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Glocke *E*, welche man an der auf der Röhre *F* angebrachten Theilung ablesen kann, von der Zuflußgeschwindigkeit des Destillates abhängt. Man kann also umgekehrt auch aus der ersteren auf die letztere schließen. Die Größe der Oeffnung von *F* muß natürlich bei der Ingangsetzung des Apparates ein für alle Male

Fig. 59.

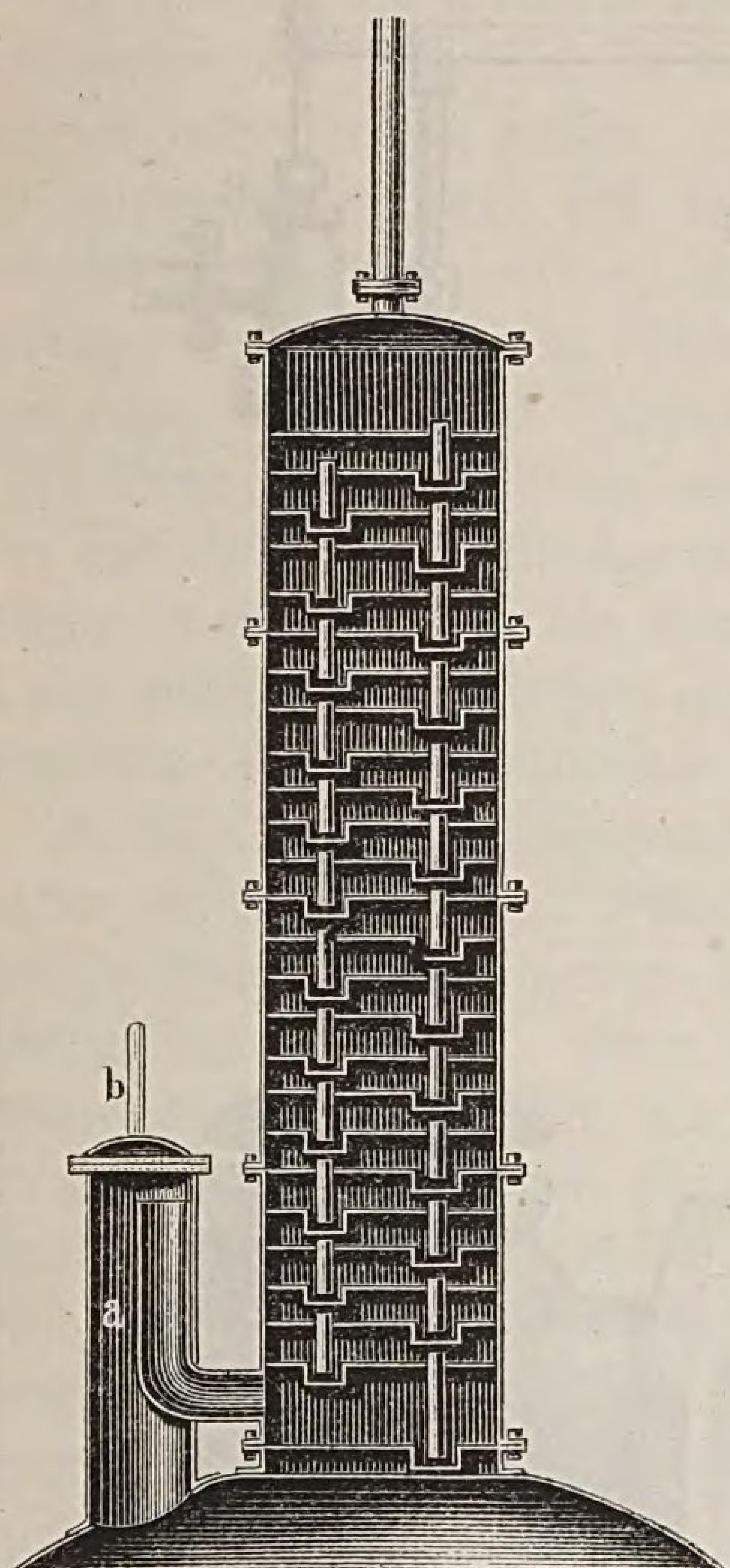
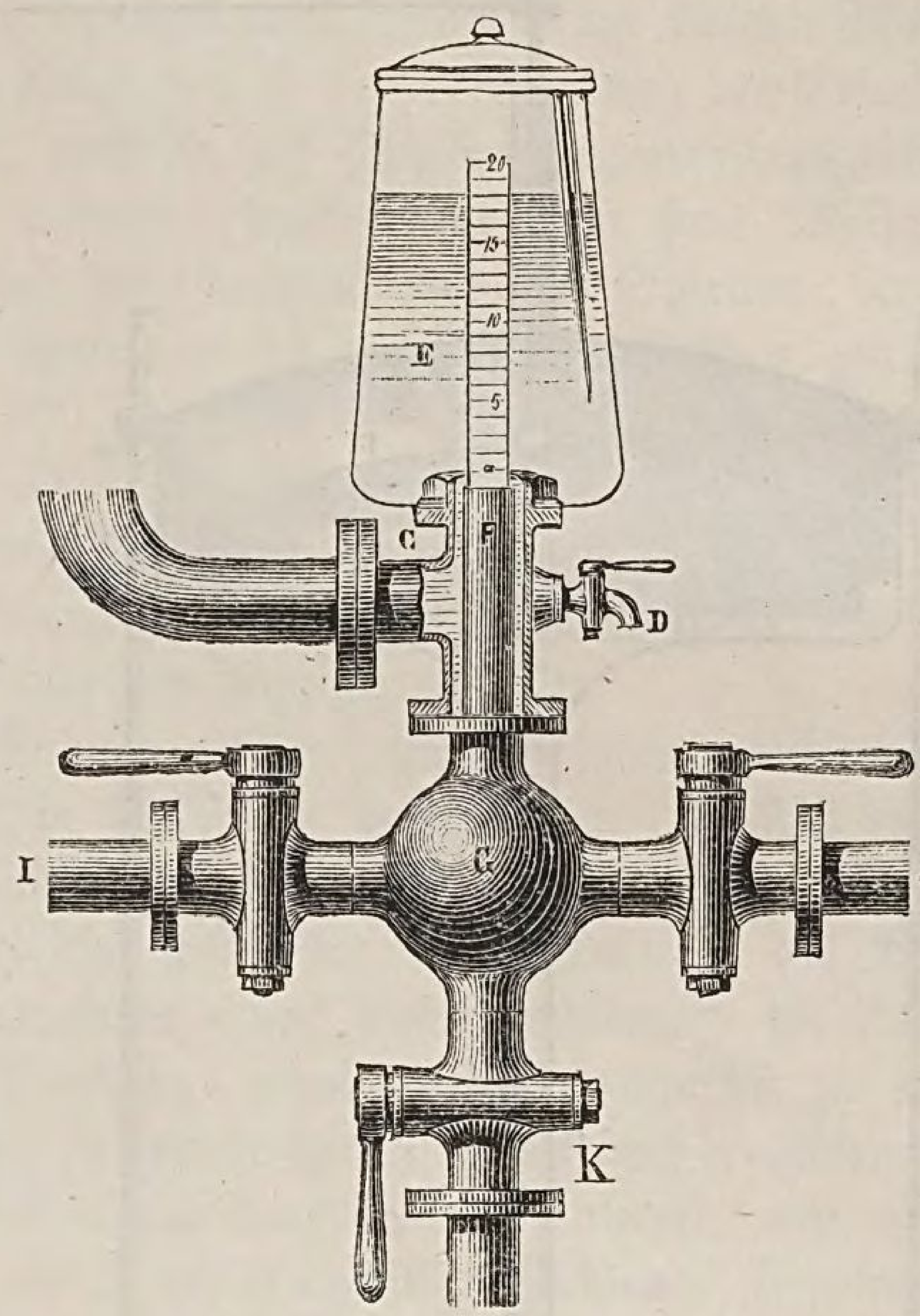


Fig. 60.



regulirt werden. Die Theilung auf der Röhre *F* ist derart, daß sie gleich die Flüssigkeitsmenge angiebt, welche in der Stunde den Apparat passirt, so daß ein Blick auf dieselbe genügt, um sich zu überzeugen, ob der Apparat das richtige Quantum per Stunde liefert, also ordnungsmäßig functionirt oder nicht. *D* ist ein Hahn, um Proben zu nehmen.

Fig. 61 (a. f. S.) zeigt die Einrichtung des Druckregulators. Derselbe besteht aus zwei übereinander stehenden Gefäßen, welche durch eine Steigröhre *B* in Verbindung gesetzt sind. Das untere Gefäß *A* ist zum Theil mit Wasser gefüllt; es steht durch die Röhre *F* mit dem Rectificationsapparate in Verbindung. In dem oberen befindet sich ein Schwimmer *C*, welcher durch den Hebel *D* auf das in *E* befindliche Kegelventil wirken kann. Dieses steht einerseits mit dem Dampfkessel, andererseits mit der die Blase heizenden Schlange in Verbindung. Sobald nun in dem Destillirapparate ein Druck entsteht, wird das Wasser in der Röhre *B* steigen, und zwar, wenn der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, so weit in das obere Gefäß hinein, daß der Schwimmer *C* gehoben wird. Hier-

durch wird das Ventil E niedergedrückt und der Dampfzufluß beschränkt. Sollte durch irgend einen Zufall — Verstopfung — der Druck in der Blase sehr hoch steigen, so würde der Regulator den Dampf ganz absperren. Durch passende Einstellung kann man es erreichen, daß in Folge der Wirkung dieses Regulators

Fig. 61.

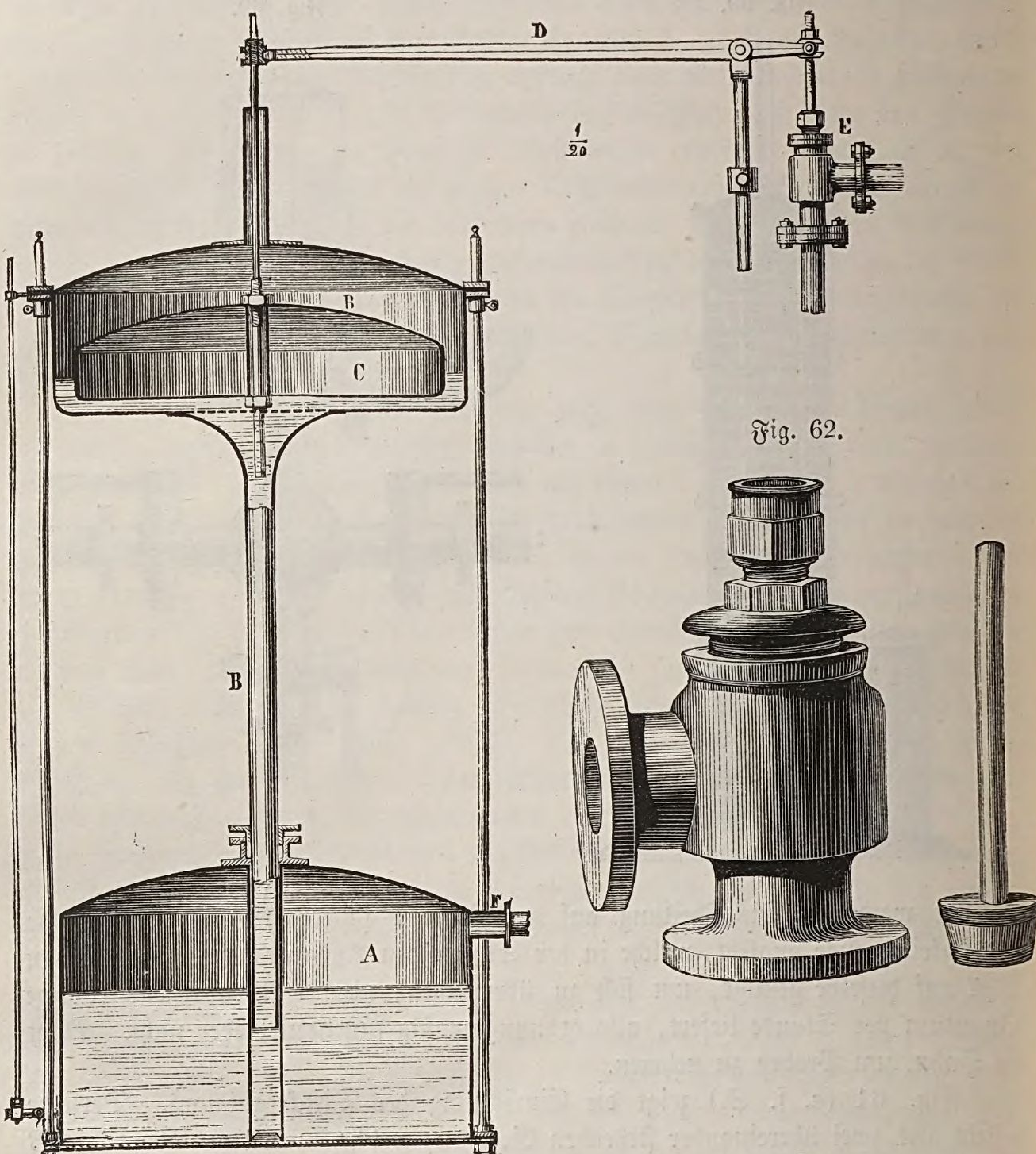


Fig. 62.

ein gewisser Druck nicht überschritten wird, was einestheils für die Gewinnung eines constanten Productes, anderentheils für die Verhütung von Unglücksfällen von Wichtigkeit ist.

Fig. 62 stellt das durch den Regulator bewegte Dampfventil dar [1]).

[1]) Näheres über die Savalle'schen Apparate für Spiritusdestillation und Rectification findet sich im Bulletin de la Soc. d'Encour. 1876, p. 657 (Dingl. Journ.

Die Darstellung von chemisch-reinem Benzol durch Krystallisation, welche nicht mehr in den Kreis technischer Arbeiten gehört, ist schon früher (S. 37) berührt worden.

Der im Folgenden beschriebene und in den Figuren 63 bis 66 abgebildete patentirte Brenn- und Rectificationsapparat von Gebrüder Siemens u. Co. in Charlottenburg bei Berlin ist zwar bisher nur für Destillation von Maische und Rectification des Spiritus benutzt worden[1]), eignet sich aber ebenso für die Rectification von Theerölen, für welchen Zweck man freilich einige kleinere Modificationen würde treffen müssen. Im Folgenden ist die Beschreibung der Erfinder selbst wiedergegeben, und sind daher auch die auf Spiritusbrennerei bezüglichen Ausdrücke beibehalten worden; für unseren Zweck würde man statt Maische: Rohbenzol oder Leichtöl, statt Schlempe: Rückstandsöl, und statt Spiritus: Reinbenzol sagen müssen. Die Apparate werden in 13 verschiedenen Größen gebaut, zur stündlichen Abtriebsleistung von 800 bis 5000 l 10procentiger Maische, und kosten inclusive aller Hülfsapparate 4180 bis 10 900 Mark. Die Höhe der Colonne ist 4 : 6 m bei den kleinsten, 11,5 m bei den größten. Er zerfällt in drei eng aneinander geschlossene und übereinander combinirte Haupttheile: in den Vorwärmer *A*, die Maischcolonne *B* und den Rectificator *C*.

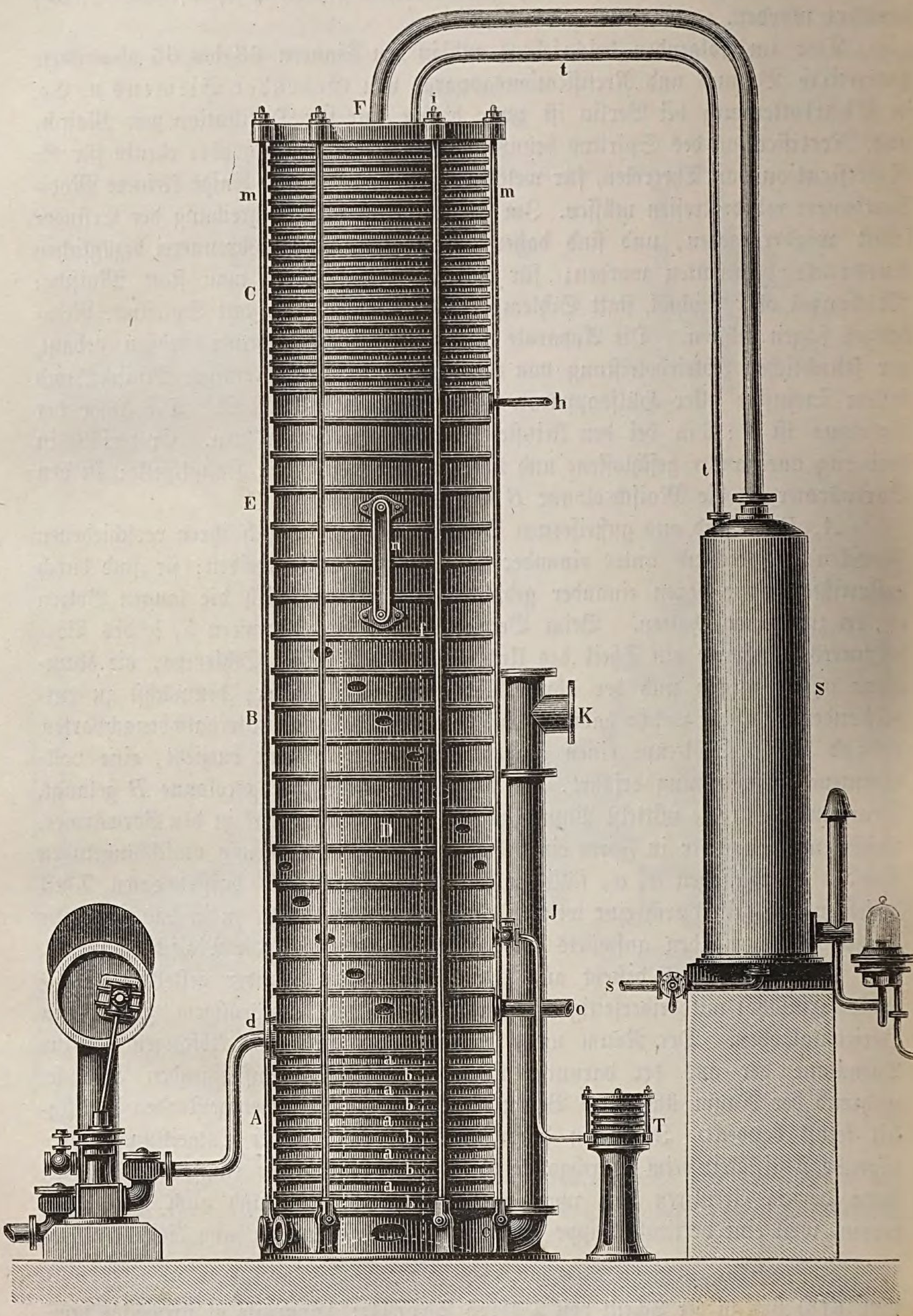
A, *B*, *C* sind aus gußeisernen Stücken gebildet, die sich ihren verschiedenen Zwecken entsprechend unter einander in der Form unterscheiden; sie sind durch gefirnißte Pappe gegen einander gedichtet und werden durch die langen Bolzen *m*, *m* zusammengehalten. Beim Betriebe stehen die Kammern *b*, *b* des Vorwärmers *A*, sowie ein Theil des Untersatzes *c* voll heißer Schlempe, die Kammern *a*, *a* dagegen und der übrige Theil von *c* voll kalter, demnächst zu entgeistender Maische, welche dadurch, daß sie der oberhalb und unterhalb benachbarten siedend heißen Schlempe einen großen Theil ihrer Wärme entzieht, eine vollkommene Vorwärmung erfährt, ehe sie in die Entgeistigungscolonne *B* gelangt. Demgemäß tritt die mittelst Pumpe zugeführte Maische bei *d* in den Vorwärmer, passirt nach einander in Form eines das Kernrohr *D* ringförmig umschlängelnden Bandes die Passagen *a*, *a*, fällt in den Untersatz *c* hinab, passirt einen Theil desselben und tritt durch eine weite Oeffnung nach der Mitte zu in das Kernrohr *D*, steigt in demselben aufwärts und ergießt sich bei *f* in die Maischcolonne *B*.

Diese Colonne *B* besteht aus einer Anzahl über einander gestellter Gefäßstücke (Einsätze) mit beiderseitig offenem Kernrohr und ringförmigem, gelöchertem Horizontalboden. Der Raum unter diesem Boden dient zum Abfangen und zur Aufnahme der aus der darunter liegenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe, während der Raum über dem Boden die Aufnahme der zu entgeistenden Flüssigkeit selbst bezweckt. In jedem dieser Einsätze kann die der Entgeistung unterliegende Flüssigkeit beim Durchgange durch den Apparat nur ringförmig um den Kern herum circuliren und zwar nach einer Richtung und auch nicht ganz herum, weil eine verticale Rippe den ringförmigen Zusammenhang dieser Flüssig-

223, 615) und in der Schrift von Désiré Savalle: Appareils et procédés nouveaux de distillation (Paris 1876, G. Masson, 223 S. mit 48 Figuren).

[1]) Im Februar 1881 standen schon 67 solcher Apparate im Gebrauch.

Fig. 63.



keit verhindert, wohingegen eine untere Oeffnung die Verbindung derselben mit der in dem tiefer liegenden Einsatze befindlichen Flüssigkeit vermittelt.

Vermöge dieser Construction der Maischcolonne unterliegt die in Form eines sehr langen Bandes darin befindliche Maische derart der Entgeistung durch die im untersten Theile von *B* bei *o* mittelst kupferner Dampfschlange zugeführten und nach oben wirkenden Dämpfe, daß die Wärme, welche das unterste Stück dieses Bandes entgeistet, immer wieder benutzt wird, um ein darüber liegendes Bandstück weiter zu entgeisten, ohne daß eine Vermischung benachbarter Bandstücke eintritt. Dies hat zur Folge, daß die Entgeistung erstens außerordentlich vollkommen, und zweitens unter Aufwand von verhältnißmäßig nur sehr wenig Wärme (Dampf) vor sich geht.

Aus dem untersten Theile der Maischcolonne *B* tritt die vollkommen entgeistete Maische als Schlempe in den Vorwärmer, passirt die Kammern *b*, *b* desselben unter Abgabe einer bedeutenden Menge Wärme an die in den zwischen-

Fig. 64.

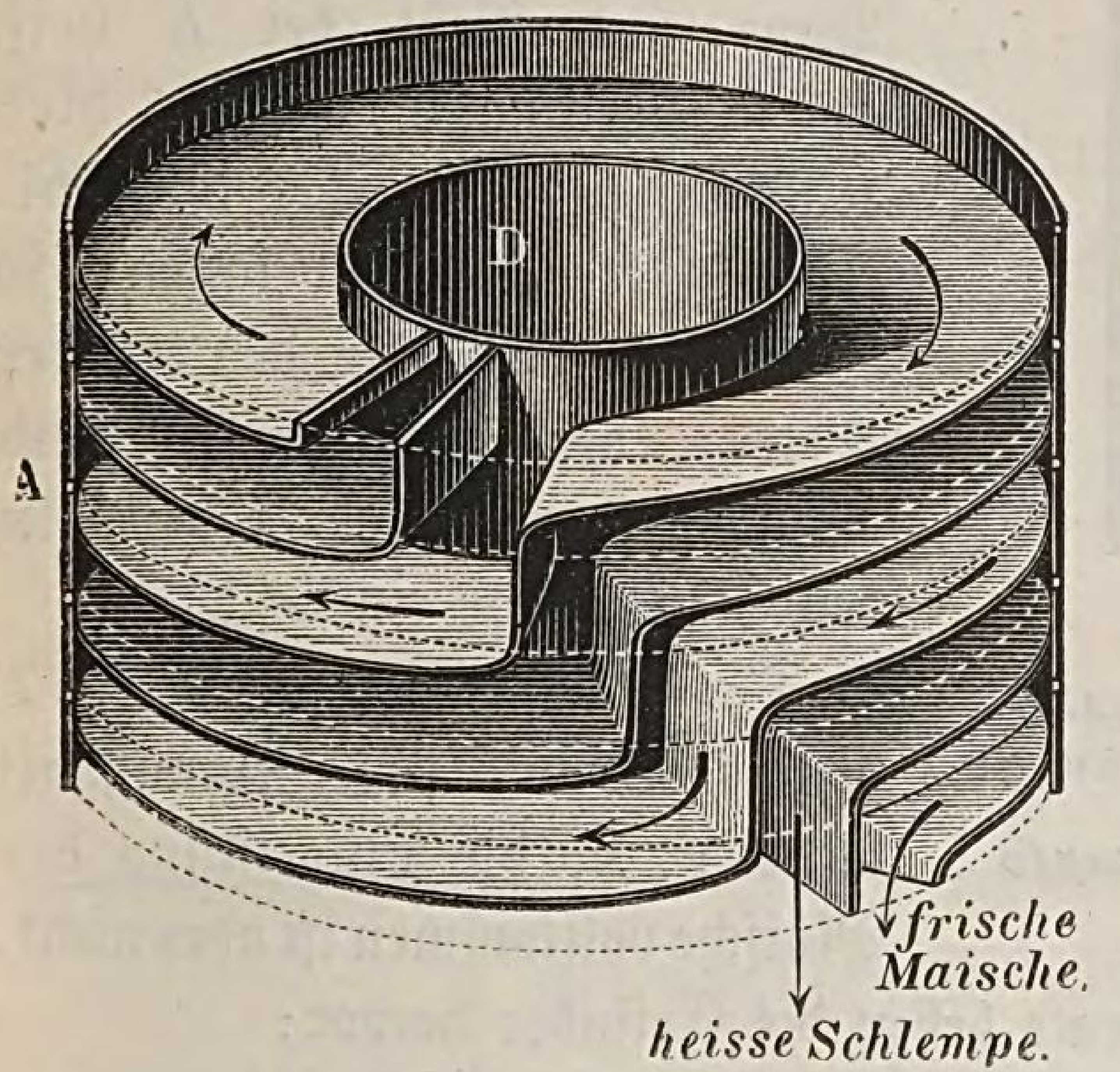
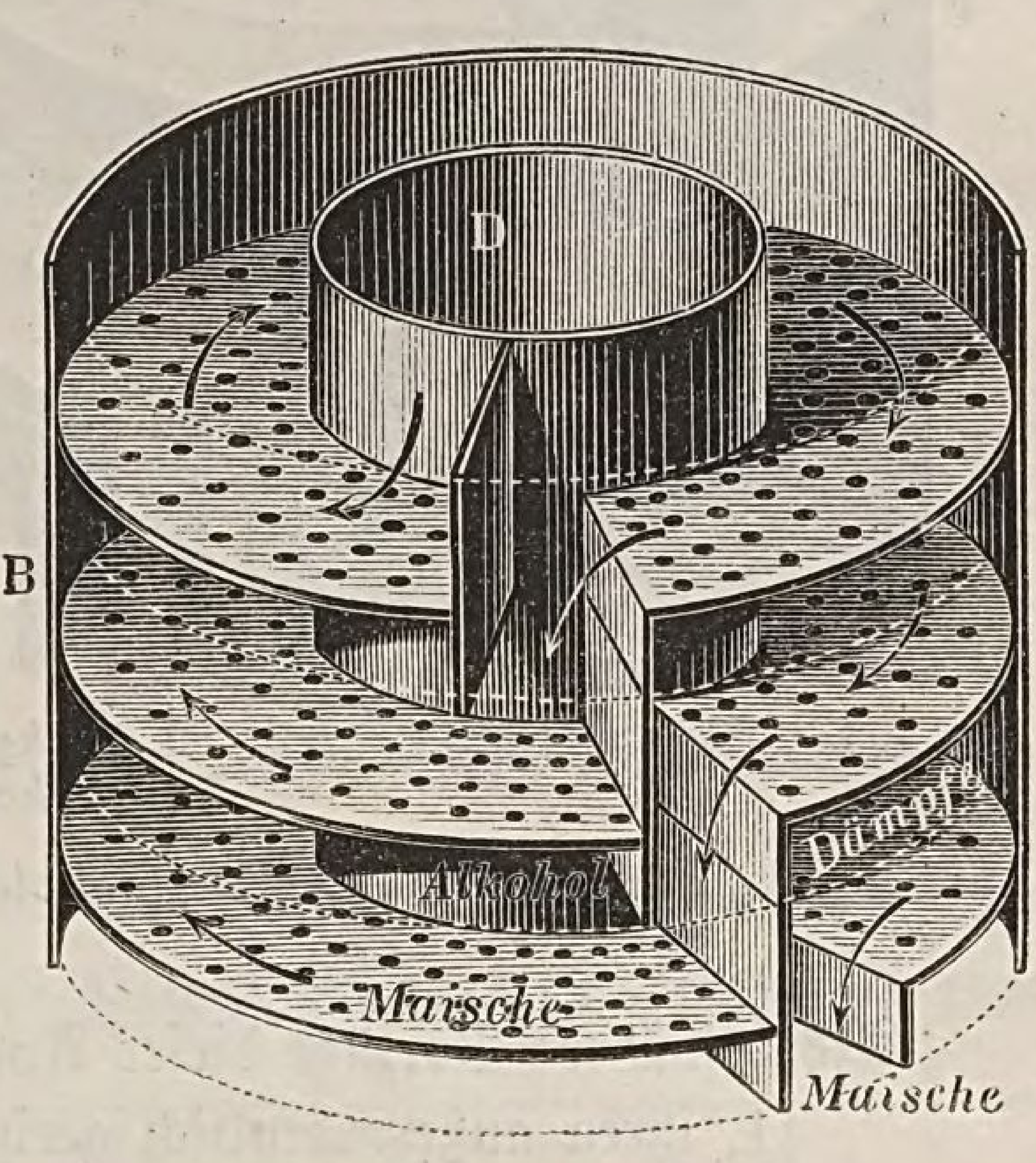


Fig. 65.



liegenden Maischkammern *a*, *a* befindliche, demnächst zu entgeistende, kalte Maische und fließt erhöht aus dem Schlempeabflußrohre *I* bei *K* continuirlich ab. Die Kammern *a*, *a* und *b*, *b* des Vorwärmers haben geneigten Boden, Maische sowohl wie Schlempe passiren ihn von oben nach unten; es können sich daher in den Kammern keine Ablagerungen bilden, Stücke, Treber, Besenreiser 2c. gehen vielmehr mit in den Untersatz *c*, welcher dieselben, als erweiterter Sack wirkend, zurückhält; alle zwei bis drei Monate entfernt man dieselben unter Oeffnen der Räumlöcher am Untersatze.

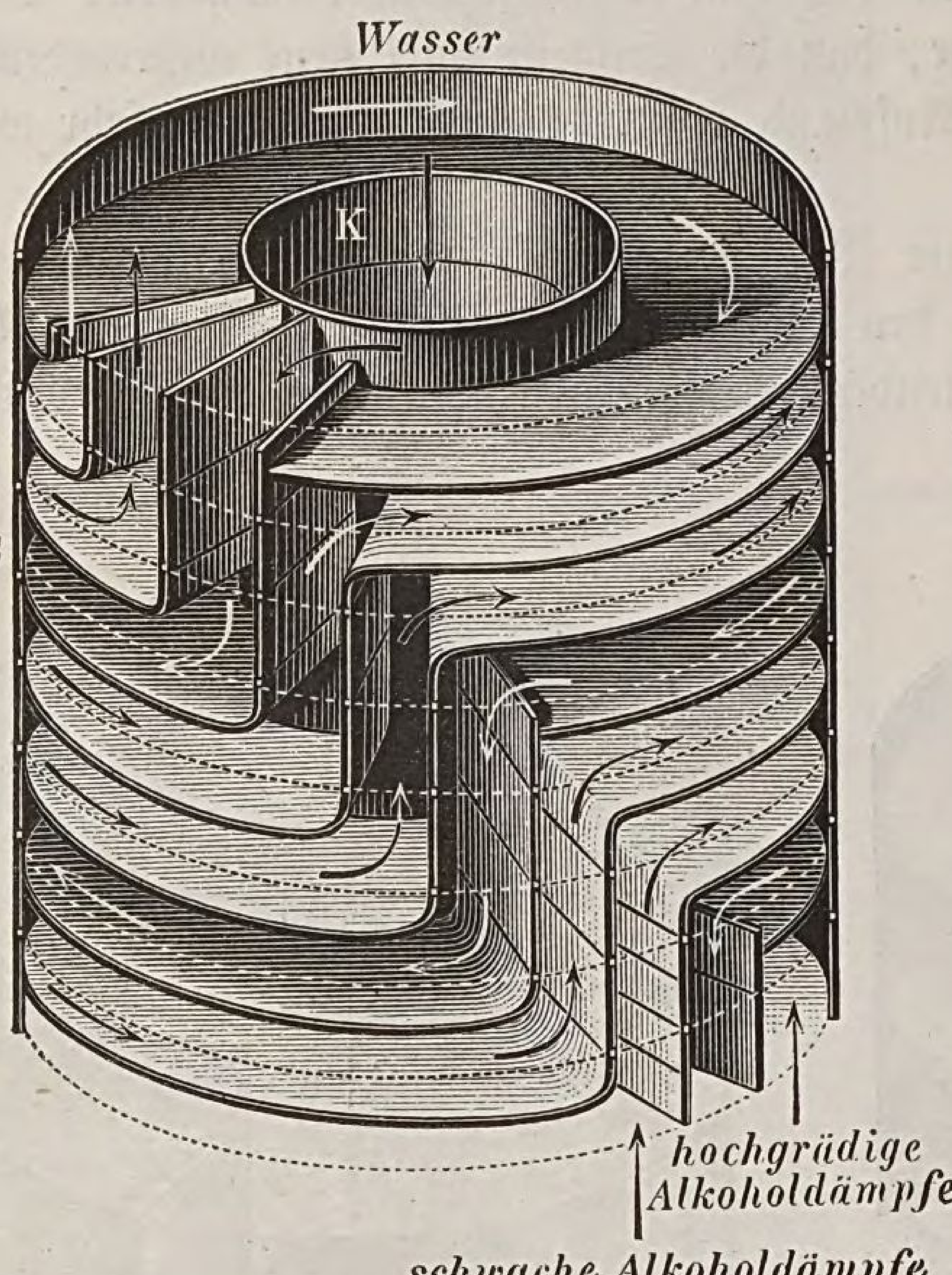
Der über den Einsätzen von *B* durch einfache Ringe gebildete Raum *E* dient als Steigraum. Der Apparat steht beim Betriebe bis zum Maischstandglase *n* voll Maische.

Die aus der Maische sich entbindenden alkoholhaltigen Dämpfe steigen behufs Verstärkung in den Rectificator *C* über; derselbe besteht aus einer Anzahl Gußeisenstücke, welche derartig zusammengestellt sind, daß eine Reihe von Kam-

mern gebildet wird, die theils als Passage für die aus der Maischcolonne *B* aufsteigenden Dämpfe dienen, theils die Aufnahme von Kühlwasser bezwecken, welches den Dämpfen ihren Wärmeüberschuß benimmt und den Vorgang der Rectification vermittelt.

Die erstarkten Dämpfe gehen bei *F* in den Spirituskühler zur Verdichtung über, während das im Rectificator gebildete Pflegma sich auf den Böden der resp. Kammern sammelt und, soweit es nicht wieder durch den Proceß der Rectification verdampft wird, auf den Böden zurückfließend durch ein innen liegendes Rohr in die Maischcolonne zurücktritt.

Fig. 66.



Das Kühlwasser nimmt bei *i* seinen Weg in den Rectificator, passirt denselben auf langem Wege und fließt bei *h* heiß ab. Zweckmäßig ist es, dies Kühlwasser erst vorher im Spirituskühler wirken zu lassen, so daß dasselbe bei *s* in den Kühler *S* tritt, denselben passirt und dann durch das Rohr *t* bei *i* in den Rectificator einfließt.

Der empfindliche Prober *T* giebt leicht und sicher Gewißheit darüber, ob die Entgeistung der Maische vollkommen ist oder nicht.

Als besondere Vorzüge dieser Apparate heben die Erfinder hervor:

1. ihren außerordentlich geringen Wärme- (Dampf-) Verbrauch,
2. ihren ebenso geringen Kühlwasserverbrauch,
3. ihre leichte Führung,
4. vollkommenste Entgeistung,
5. große Haltbarkeit; diese gußeisernen Apparate haben etwa die doppelte Dauer, wie kupferne Apparate,
6. ihre Billigkeit, speciell auch in Bezug auf Montage, die in wenigen Tagen zu bewerkstelligen ist.

Fig. 63 zeigt eine äußere Ansicht des ganzen Apparates. Fig. 64 einen in größerem Maßstabe gehaltenen Schnitt durch den untersten Theil (den Vorwärmer), Fig. 65 einen solchen durch den mittleren Theil (die Maischcolonne), Fig. 66 einen solchen durch den obersten Theil (den Rectificator).

Handelssorten des Benzols und der Naphta.

Im englischen Handel unterscheidet man folgende Endproducte aus dem leichten Theeröl, welchen ich zugleich die Resultate der Fractionirung (nach eigenen Analysen der von mir selbst gewonnenen Producte) in Volumprocenten beigebe:

Bezeichnung der Handelsproducte	Siedpunkt[1]	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
90procentiges Benzol .	82°	30	65	90	—	—	—	—	—	—	—
50procentiges Benzol .	88°	—	13	54	74	90	—	—	—	—	—
Toluol	100°	—	—	—	56	90	—	—	—	—	—
Carburirungsnaphta .	108°	—	—	—	1	35	71	84	97	—	—
Auflösungsnaphta . .	110°	—	—	—	—	17	57	71	90	—	—
Brennnaphta	138°	—	—	—	—	—	—	—	30	71,5	89

Nach Häussermann[2]) ergeben 100 Thle. bei folgenden Temperaturen:

	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°	135°	140°	145°	150°	170°	180°
90procentiges Benzol . .	20	72	84	90	95	98	—	—	—	—	—	—	—
50procentiges Benzol . .	0	5	30	50	64	81	94	—	—	—	—	—	—
Auflösungsnaphta („Fleckenwasser“)	—	—	—	—	—	—	—	6	48	72	85	92	95

Nach mir anderweitig mitgetheilten Angaben aus der Praxis sollen die verschiedenen Producte die daneben stehende Procentigkeit bei verschiedenen Temperaturen geben:

---

[1]) Thermometer eben in die Flüssigkeit untertauchend, also nicht correct im wissenschaftlichen Sinne.

[2]) Industrie der Theerfarbstoffe, S. 13 und 14.

	Ergiebt bei				Specif. Gewicht
	100° Proc.	120° Proc.	130° Proc.	160° Proc.	bei 15° Proc.
90procentiges Benzol . .	90	—	—	—	0,885
50 „ „ . .	50	90	—	—	0,880
30 „ „ . .	30	90	—	—	0,875
Solvent naphta (Auflösungsnaphta) . . .	—	—	20	90	0,875
Burning naphta (Brennnaphta)	—	—	—	30	0,885

Nach Chateau[1]) unterscheidet man (in Frankreich 1864) drei Classen von Benzolen:

a) Sehr leichtes Benzol, zwischen 80 und 100° siedend. 3 bis 3 ccm davon, mit 5 bis 6 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färben diese in der Kälte ohne Schütteln gelb; beim Schütteln sofort orange, später roth; das Benzol selbst bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure weit dunkler und das Benzol färbt sich erst gelb, dann orangeroth. Setzt man zu dem warmen Gemisch das 10fache Volum Wasser unter Umschütteln, so erhält man eine schmutzig rosenrothe Flüssigkeit. Beim Ruhigstehen scheidet sich eine etwas trübe und schmutzig gelbe Flüssigkeit ab.

b) Leichtes Benzol, zwischen 100 und 120° destillirend. In der Kälte gelbe Färbung der Säure, welche beim Schütteln in Orangegelb, dann in Dunkelroth übergeht. Das Benzol bleibt farblos. In der Wärme färbt sich die Säure dunkler und das Benzol färbt sich anfänglich goldgelb, dann orangeroth. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine grünlich gelbe, trübe Flüssigkeit ab; das in der Ruhe sich abscheidende Benzol ist von ähnlicher, aber hellerer Färbung.

c) Schweres Benzol, zwischen 120 und 140° destillirend. In der Kälte grüne Färbung der Säure, die beim Schütteln ins Blutrothe übergeht. Das Benzol bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure dunkler und das Benzol färbt sich gelb, dann orangegelb, endlich dunkelroth wie die Säure. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine schmutzig graugrüne Flüssigkeit; die nach dem Stehenlassen oben aufschwimmende Flüssigkeit ist gelb.

Chateau's Unterscheidung leidet schon von vornherein an dem Fehler, daß die gewöhnlichen Handelsbenzole sich nicht in solche trennen lassen, welche zwischen 80 bis 100°, 100 bis 120° und 120 bis 140° übergehen, sondern das z. B. die nach dem zwischen 80 und 100° siedenden Benzol folgende Sorte ebenfalls eine, und zwar eine recht beträchtliche, Menge von unter 100° übergehenden Bestandtheilen enthält.

---

[1]) Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1864, 97.

Ein Bestandtheil gerade der stärksten Benzole, auf dessen Vorkommen man erst seit wenigen Jahren aufmerksam geworden ist, ist der Schwefelkohlenstoff. Unter Anderen ist dieser von Vincent und Delachanal[1]) beobachtet worden. Nach Watson Smith[2]) kommen im englischen Handel Benzole mit 5 Proc. Schwefelkohlenstoff vor, deren niedriger Anfangssiedpunkt sogar zu Klagen Veranlassung gegeben hat. Man begreift dies Vorkommen auch leicht, da in den Gasretorten alle Bedingungen zur Bildung von Schwefelkohlenstoff gegeben sind, nämlich glühende Kohle und dampfförmiger Schwefel (aus dem stets der Kohle beigemengten Pyrit), und da die gewöhnlichen chemischen Reinigungsmittel, concentrirte Säure und verdünnte Natronlauge, ihn nicht entfernen können. Wenn auch bei der Theerdestillation der größte Theil des im rohen Theer enthaltenen Schwefelkohlenstoffs uncondensirt bleiben wird, so wird doch ein wenig davon mit in die ersten Destillate übergehen, um so mehr, je besser man condensirt. Durch den Geruch kann man ihn selbst bei einer Beimischung von 20 Proc. (die in der Praxis nie vorkommt) nicht sicher erkennen; bei 5 Proc. CS_2 merkt man gar keinen Unterschied im Geruch, und selbst das erste Destillat riecht nicht nach CS_2, sondern nach Benzol. Aber ein sicheres Kennzeichen bleibt immer das specifische Gewicht des Destillates, welches durch CS_2 stark erhöht wird. So erhielt z. B. Watson Smith bei Zusatz von 5 Proc. CS_2 zu einem Benzol von 0,875 specifischem Gewicht, das unter 100^0 20 Proc. abgab, beim Destilliren 35 Proc. (sic) unter 100^0, aber von 0,917 specifischem Gewicht. (Bei Rectification mit einem Linnemann'schen Aufsatz u. dgl. würde man sicher sofort fast reinen CS_2 herausbekommen.) Die Prüfung darauf wird weiter unten beschrieben werden.

Die Unterscheidung von Steinkohlentheer-Benzol oder Naphta von den leichten Oelen aus Rohpetroleum, Braunkohle, Schiefer ꝛc., welche man ebenfalls häufig als Benzin, Naphta u. dgl. bezeichnet, und welche außerdem als Verfälschungen der ersteren vorkommen können, ist keine schwere Aufgabe. Der Geruch gestattet es augenblicklich, beide Arten von Producten zu unterscheiden, wenn sie unvermischt sind; aber in Gemischen überwiegt der Geruch der Steinkohlennaphta so sehr, daß man selbst einen bedeutenden Zusatz von Petroleumnaphta (wie wir die oben genannten Körper der Einfachheit wegen zusammenfassen wollen) übersehen könnte. Um so unzweideutiger spricht das specifische Gewicht, welches bei Benzolen, Auflösungsnaphta ꝛc. aus Gastheer stets über 0,870 bei 15^0 beträgt, aber bei Petroleumnaphta unter oder sehr wenig über 0,700 bleibt. Eine sehr bestimmte Reaction ist die mit concentrirter Salpetersäure, welche die Oele aus Steinkohlentheer, als aromatische Kohlenwasserstoffe, sofort nitrirt, dagegen diejenigen aus Petroleum ꝛc. wenig angreift.

Von Nutzen ist folgende bestimmte Charakteristik beider Arten von Producten, welche A. Allen[3]) gegeben hat.

---

[1]) Compt. rend. 86, 340. [2]) Briefliche Mittheilung. [3]) Chem. News 40, 101.

A) Leichtes Petroleumöl (Benzin, Benzolin, Essenz, Ligroin, Neolin rc.)

1. Besteht aus Heptan, $C_7 H_{16}$, und dessen Homologen (auch aus Olefinen). Heptan enthält 84 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 54 bis 60° C. zu sieden.
3. Specifisches Gewicht bei 15,5° C. ungefähr 0,69 bis 0,72.
4. Riecht nach Petroleum.
5. Löst Jod mit himbeerrother Farbe.
6. Selbst längere Zeit mit Steinkohlentheerpech in Berührung löst es davon nur äußerst wenig und zeigt sich kaum gefärbt.
7. In der Kälte mit einem Drittel seines Volums geschmolzener Krystalle von reiner Carbolsäure geschüttelt, läßt es letztere ungelöst, als eine unter dem Oele getrennt bleibende Schicht.
8. Erfordert zur völligen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. absoluten Alkohol oder 4 bis 5 Vol. mit Holzgeist denaturirten Spiritus von 0,828 specifischem Gewicht.
9. Mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht erwärmt, färbt es die Säure braun; das Oel jedoch ist nur wenig angegriffen und bildet eine Schicht über der Säure.

B) Steinkohlentheer-Naphta oder Benzol.

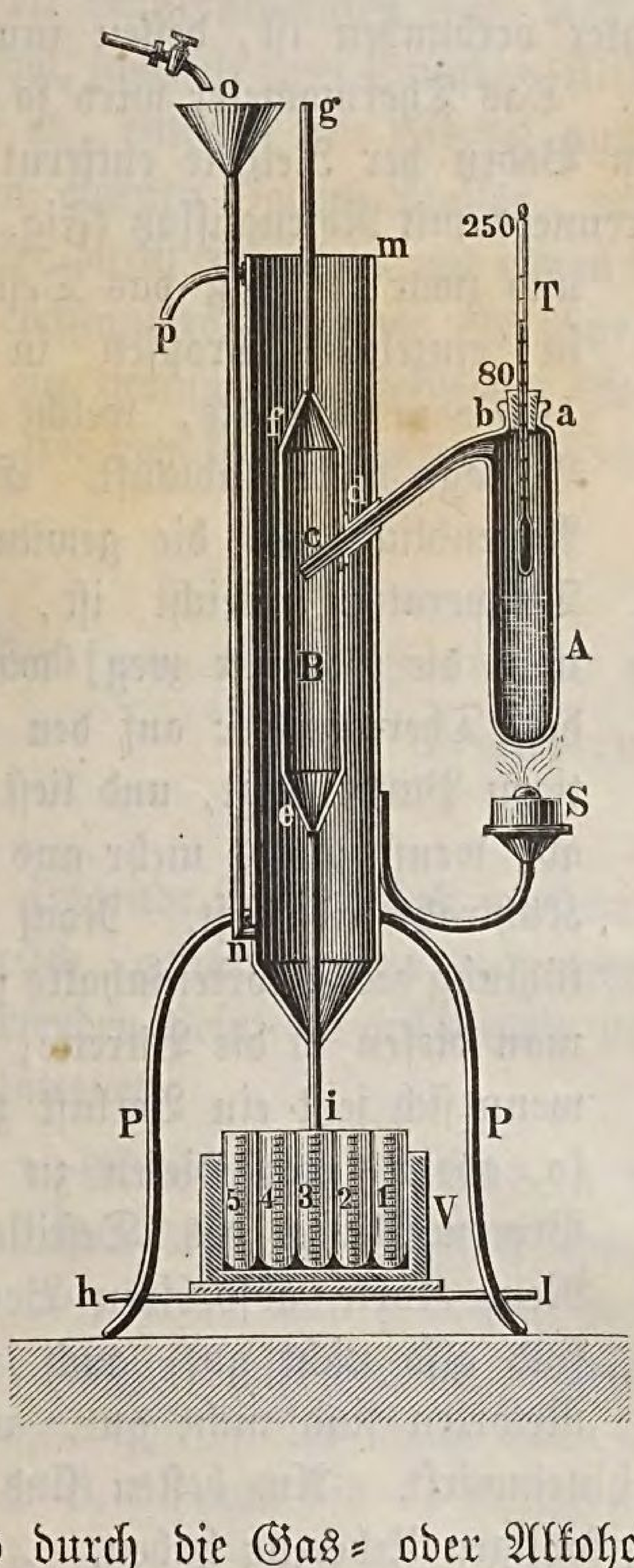
1. Besteht aus Benzol ($C_6 H_6$) und seinen Homologen. Benzol enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 80° zu sieden. (Dies trifft nicht immer zu, selbst bei ganz unverfälschten Producten aus Steinkohlentheer, vgl. S. 272.)
3. Specifisches Gewicht ungefähr 0,88.
4. Riecht nach Steinkohlentheerölen.
5. Löst Jod mit violettrother Farbe, ähnlich einer wässerigen Chamäleonlösung.
6. Löst Kohlentheerpech mit Leichtigkeit und mit tiefbrauner Farbe.
7. Mischt sich mit reiner Carbolsäure in allen Verhältnissen.
8. Mischt sich mit absolutem Alkohol in allen Verhältnissen. Bildet mit einem gleichen Volum von holzgeisthaltigem Spiritus von 0,828 specifischem Gewicht eine homogene Flüssigkeit.
9. Ist völlig mischbar mit Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht unter starker Erwärmung, mit dunkelbrauner Farbe. Ein Theil des gebildeten Nitrobenzols kann sich beim Erkalten als besondere Schicht abscheiden.

Die letztere Reaction eignet sich auch zur (annähernden) quantitativen Trennung beider Arten von Oelen. Man behandelt das zu untersuchende Product in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht. Wenn die Reaction beinahe beendet ist, gießt man das Ganze in eine enge graduirte Röhre und liest das Volum der oben schwimmenden Schicht vom unveränderten und Petroleumnaphta ab. Bei einer bedeutenden Menge von Benzol kann das gebildete Nitrobenzol nicht völlig in der Säure gelöst bleiben, sondern bildet eine besondere Schicht von tiefbrauner Farbe unter dem Petroleumöl. Bei Abwesenheit von Salpetersäure sind Nitrobenzol und leichtes

Petroleumöl mischbar. Bei Anwesenheit von Salpetersäure sind Nitrobenzol und leichtes Petroleumöl mischbar, aber beim Schütteln mit starker Salpetersäure löst diese das erstere; doch kann dann ein Theil des Nitrobenzols als eigene Schicht unter dem Petroleumöl zurückbleiben.

Zur Prüfung der Benzole ꝛc. durch fractionirte Destillation bedient man sich im Laboratorium wohl meist der Retorten oder Fractionirkolben von Glas (Fig. 50, S. 235). Es kommt dabei sehr auf die Stellung des Thermometers an (vgl. S. 235 u. 274) und auch sonst können bei ungleich gebauten Apparaten leicht Verschiedenheiten in den Resultaten eintreten. Deshalb und wegen der Zerbrechlichkeit von Glasretorten construirte Regnault auf Veranlassung der französischen Regierung für die Zollbehörden einen Normalapparat[1]), welcher in Fig. 67 im Durchschnitt abgebildet ist. *A* ist eine cylindrische Retorte von Kupferblech mit Tubulus *a* und dem gekrümmten Glasrohr *b c*. Letzteres paßt mit Reibung in den seitlichen Tubulus *d* des Kühlers *B*. Dieser besteht aus einem Cylinder von Messingblech *ef*, der oben und unten in engere Metallröhrchen *g* und *i* endigt und wasserdicht in einem weiteren Metallcylinder *mn* befestigt ist. In letzteren tritt ein Wasserstrom durch *o* unten ein und bei *p* wieder oben aus. Er steht auf einem Dreifuß *PP*, in dem eine horizontale Coulisse *hl* befestigt ist. In der letzteren ist ein Träger *V* verschiebbar, welcher fünf unten verschlossene und in Cubikcentimeter getheilte Glasröhren enthält, so daß man jede derselben unter das Auslaufrohr *i* des Kühlers bringen kann. Man beschickt die Retorte mittelst einer Pipette mit 100 ccm Oel, welches nicht viel über ein Drittel derselben einnehmen soll. Das Thermometer *T*, welches in dem Tubulus *a* befestigt ist, muß der Art sein, daß sein Gefäß nicht in die Flüssigkeit taucht und der Grad 80° kaum über den Kork hinausreicht. Die Destillation wird durch die Gas- oder Alkoholflamme *S* bewerkstelligt. Die gewöhnlich angenommenen Punkte für das Wechseln der Vorlagen 1 bis 5 sind 100°, 120°, 140°, 160° und 180°, und es ist klar, wie einfach das Wechseln und die Ablesung des Volums jeder Fraction ist. Das Kühlwasser sorgt dafür, daß die Condensation vollständig ist und die Producte auf die Temperatur der Umgebung kommen.

Fig. 67.

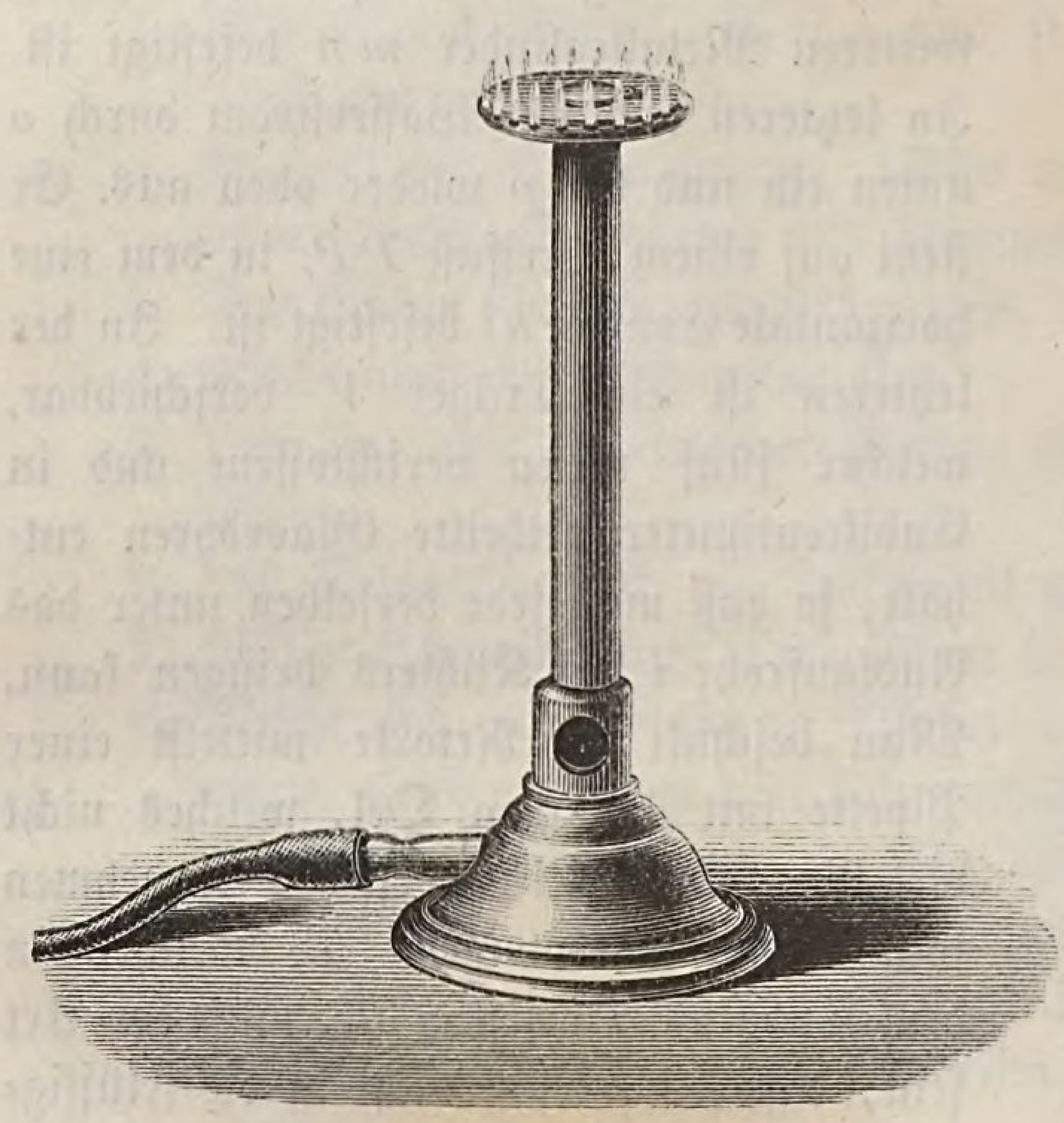


---

[1]) Ann. chim. phys. 68, 409. Dingl. Journ. 170, 118.

In den Theerproductenfabriken einerseits und den Laboratorien der Abnehmer andererseits wendet man meist Glasretorten zur Prüfung der Benzole an. Hierbei treten häufig bedeutende Meinungsverschiedenheiten zwischen Käufer und Verkäufer ein, wesentlich veranlaßt dadurch, daß in der (hier durchaus maßgebenden) englischen Praxis leider nicht die einzig richtige Stellung des Thermometers mit reinem Gefäße im Niveau des Abzugsrohres (wie es die Fig. 50, S. 235, zeigt) üblich ist, sondern daß man vielmehr das Thermometergefäß mehr oder weniger in die Flüssigkeit versenkt. Weitere Abweichungen treten ein durch die verschiedene Größe der Retorten, Schnelligkeit der Destillation rc. Die folgenden genauen Vorschriften von W. W. Staveley[1]) sollen ein stets gleich bleibendes Resultat hervorbringen, wozu aber freilich gehören würde, daß man sie allseitig als bindend anerkennte, was keineswegs der Fall ist. Man soll 100 ccm der Probe in eine gewöhnliche, 6 Unzen (= ca. 170 ccm) fassende, tubulirte Retorte bringen, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, dessen inneres Kühlrohr 25 mm (?) weit und 76 cm lang ist. Das Thermometer wird so eingesetzt, daß sein niedrigster Punkt 9 mm vom Boden der Retorte entfernt ist. Man destillirt mittelst eines Bunsen'schen Brenners mit Rosenaufsatz (Fig. 68) und zwar so, daß das Destillat in einzelnen Tropfen in die 100 ccm-Bürette, welche als Vorlage dient, abläuft. Einen Augenblick, ehe die gewünschte Temperatur erreicht ist, zieht man die Flamme weg, worauf das Thermometer auf den richtigen Punkt steigt, und liest erst ab, wenn nichts mehr aus dem Kühlrohr abtropft. Nach Abkühlung des Retorteninhalts gießt man diesen in die Bürette, und wenn sich jetzt ein Verlust zeigt, so addirt man diesen zu dem Procentgehalte des Destillates. Neue Korke absorbiren Benzol, sind also nicht gut; auch neue Retorten sind nicht gut, außer wenn man einige Körnchen von Ziegelstein hineinwirft. Am besten sind gebrauchte Retorten, welche im Innern ein wenig kohligen Ueberzug haben.

Fig. 68.



In einem Briefe an die „Chemical News" [2]) wird darauf aufmerksam gemacht, daß auch Verschiedenheiten im Barometerstande die Benzolprobe beeinflussen. Keineswegs kann dies aber auch nur entfernt in dem Grade der Fall sein, wie das dort behauptet wird: daß man nämlich für jeden Zehntelzoll (= 2,5 mm) Sinken des Barometers 0,8 Proc. mehr finden soll, als beim Normaldruck. In

[1]) Chem. News 43, 70. [2]) Ibid. 43, 93.

einem folgenden Briefe[1]) empfiehlt W. Thomson, daß Destillirgefäß ganz in ein kupfernes Wasserbad zu versenken, so daß man das bei 100° Uebergehende ohne Rücksicht auf die Gestalt des Gefäßes, den Barometerstand ꝛc. ermitteln könne; dann könne man das Wasser abhebern und den Kupferkasten als ein Luftbad für die höheren Temperaturen benutzen. — Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte um mehrere Grade niedriger als diejenige des Wasser- oder Luftbades bleibt. Man müßte also wenigstens das Wasserbad durch Kochsalz u. dgl. auf eine solche Temperatur bringen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte auf 100° steigt.

Um den Einfluß des Schwefelkohlenstoffs auf die Analyse des Benzols zu vermeiden, welcher so oft zu störenden Unregelmäßigkeiten in den Resultaten Veranlassung giebt (vgl. oben S. 271), behandelt Nickels[2]) das Benzol zweimal mit 10 Volumprocenten einer heiß gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, schüttelt zwei Stunden, filtrirt von dem Niederschlage von xanthogensaurem Kali ab, entfernt den Alkohol aus dem Filtrate durch zweimaliges Waschen mit seinem eigenen Volum Wasser, entfernt das im Benzol suspendirte und gelöste Wasser durch Schütteln mit etwas Gyps und destillirt wie gewöhnlich, wobei man viel constantere Resultate als ohne diese Reinigung bekommt. Das Benzol zeigt jetzt ein geringeres specifisches Gewicht (0,882 oder 0,880 statt 0,885) und ist ganz frei von knoblauchartigem Geruch.

Prüfung eines Vorlaufs oder Rohbenzols auf die daraus zu erwartenden Endproducte.

Folgende Regeln sind aus meiner eigenen Praxis entnommen; sie sind rein empirisch, gestatten aber doch sehr annähernde Schlüsse auf die im Großen zu erwartenden Resultate auf Grund von kaum 1/4 Stunde dauernden Laboratoriums-destillationen.

1. Man destillirt 100 ccm des Oeles aus einer Glasretorte oder einem Fractionirkolben und fängt a) das Destillat bis 140°, b) das von 140° bis 170° auf, indem man jedesmal, wenn die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegzieht und das im Kühlrohr befindliche Oel ablaufen läßt, ehe man die Vorlage wechselt; dies macht einen Unterschied von mehreren Procenten aus. Man habe z. B. 68 ccm bis 140° und 18,5 ccm von 140 bis 170° erhalten.

2. Das erste Destillat, hier also 68 ccm, wird rectificirt und das bis 100° Uebergehende aufgefangen, mit Nachlaufen des nach Wegziehen der Lampe noch übergehenden Oeles. Es betrage dieses z. B. 24 ccm. Diese Menge mit 2 multiplicirt giebt die Menge des zu erwartenden 50procentigen Benzols an; hier also betrüge dies 48 l aus 100 l Vorlauf.

---

[1]) Chem. News 43, 115. [2]) Ibid. 43, 148; 250.

3. Das Product a) der ersten Destillation bis 140° (also 68 ccm), abzüglich des nach Nr. 2 gefundenen 50procentigen Benzols (hier also 48ccm) giebt das Volum der besten, zum Carburiren und Kautschukauflösen dienenden Naphta; hier also 68 — 48 = 20.

4. Das Gesammtproduct der ersten Destillation bis 170° (hier also 86,5 ccm), zunächst vermindert um 15 Proc. für Reinigungs- und Destillationsverlust, sodann um die nach Nr. 2 und 3 gefundenen Mengen von 50procentigem Benzol und bester Naphta, giebt die zu erwartende Menge von Brennnaphta. Also 86,5 — 13 = 73,5; 73,5 — 68 = 5,5 l aus 100 l Vorlauf. (Ein Verlust von 15 Proc. ist schon als Maximum anzusehen; bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht über 10 Proc., meist bei der chemischen Reinigung.)

5. Die Differenz ist als zum Schweröl gehender Rückstand zu rechnen. In unserem Falle finden wir also aus 100 l Vorlauf:

48,0 l	50proc. Benzol,
20,0 l	beste Naphta,
5,5 l	Brennnaphta,
15,0 l	Verlust,
11,5 l	Schweröl,
100,0.	

Wenn man schwerer flüchtige Oele zu prüfen hat, z. B. Leichtöl, so nimmt man etwas mehr in Arbeit, etwa 200 bis 300 ccm, destillirt bis 180° und unterwirft dieses Destillat ganz denselben Operationen und Berechnungsregeln, wie sie eben für Vorlauf entwickelt worden sind.

Aufbewahrung und Transport des Benzols 2c.

Zur Aufbewahrung des Benzols und der Naphta eignen sich ausschließlich schmiedeeiserne Gefäße von beliebigen Dimensionen, in Kasten- oder Cylinderform. Da die Theeröle viel leichter in flüssiger und dampfförmiger Form durch die Fugen der Gefäße hindurchgehen, als etwa Wasser, und da die Dämpfe derselben dabei mit der Luft leicht entzündliche und selbst explosive Gemenge bilden, so müssen die Vorrathsgefäße erstens mit besonderer Sorgfalt angefertigt, und zweitens vor irgend welcher Berührung mit Feuer geschützt sein. Man nietet sie aus möglichst großen Blechen, also mit möglichster Verringerung von Fugen, und verstemmt diese höchst sorgfältig. Man kann bei wirklich guter Arbeit darauf rechnen, daß keine irgend erhebliche Verdunstung stattfindet. Die Gefäße werden außen mit einem guten Theerfirniß (S. 143) überzogen; doch sollte dies gerade erst geschehen, wenn die Fugen etwas eingerostet und dadurch dichter geworden sind. Die Vorrathsbehälter sind mit einer Einfüllöffnung, einem Mannloche und zwei Ablaßhähnen versehen, wovon der eine, ein wenig über dem Boden, zum gewöhnlichen Ausfüllen in die Versandtgefäße, der andere, im Boden selbst, zum

zeitweiligen Ablassen des sich unten sammelnden Wassers und Schlammes dient. Meist werden die Behälter auf Pfeilern so hoch aufgestellt, daß man die Versandtfässer unmittelbar aus ihnen füllen kann. An manchen Orten jedoch zieht man im Freien, auch wohl theilweise im Boden, lagernde Kessel u. dgl. vor, der geringeren Feuersgefahr wegen. Jedenfalls sollte aus demselben Grunde das Lagerhaus etwas entfernt von allen Feuerstellen, am besten als offener Schuppen, angelegt sein. Seine Beleuchtung, welche meist unnöthig sein wird, darf jedenfalls nur durch Reflectoren von außen stattfinden.

Zum Transport des Benzols ꝛc. bedient man sich sehr guter eichener Fässer (Spiritusfässer), welche am besten, ganz wie die Petroleumfässer, durch Ausgießen mit einer dünnen Leimlösung dichter gemacht werden, besser jedoch dicht genieteter eiserner Fässer.

Zur augenblicklichen Dichtung kleinerer Lecke kann man Seife anwenden, welche von Naphta nicht angegriffen wird. Bei größerem Drucke nützt dies jedoch nichts. Auch Leim wird von Benzol ꝛc. nicht angegriffen.

Anwendung des Benzols und der Naphta.

Die Benzole des Handels (90- — 50- — 40procentiges) finden ihre weitaus wichtigste Verwendung in der Fabrikation von Farbstoffen, auf welche hier in keiner Weise eingetreten werden kann. Dabei werden sie zunächst nitrirt und in Nitrobenzol, Nitrotoluol oder Gemenge von beiden verwandelt. Neuerdings kommt zu demselben Zwecke auch Xylol in den Handel, welches jedoch die Farbenfabriken meist selbst mit Hülfe von Savalle'schen Colonnen (S. 260) aus Auflösungsnaphta darstellen. Das reinste Benzol wird zur Darstellung von Mirbanöl, als Substitut für Bittermandelöl, gebraucht. Ferner dient das Benzol in der Farbenfabrikation, sowie in anderen Industrien, sehr häufig als Lösungsmittel. Am wichtigsten ist sein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für Fette, worauf seine ausgedehnte Anwendung als Fleckwasser, zur Kleiderreinigung ꝛc. beruht. In dieser Beziehung macht ihm das „Benzin“ aus Petroleum viel Concurrenz. 90procentiges Benzol dient zur Darstellung der feinsten Lacke und Firnisse, z. B. für photographische Zwecke. Von anderen Anwendungen der Benzole seien nur angeführt die (kaum praktisch gewordenen) zur Extraction von Jod [1]) und in der Zuckerfabrikation [2]).

Die Verwendung des Benzols in den deutschen Farbenfabriken wird von dem Vereine der deutschen chemischen Fabrikanten auf 1020 t monatlich angeschlagen, von welcher Menge neun Zehntel aus England kommen [3]). Hiervon dürften etwa zwei Drittel Benzol und ein Drittel Toluol sein. Die Verwendung des Xylols in Deutschland dürfte im Jahre 1880 etwa 200 bis 300 kg täglich betragen.

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1866, 182. [2]) Ebendas. 1874, 674. [3]) Chemische Industrie 1880, 416.

Die nächst den Benzolen des Handels destillirenden Oele eignen sich, theils wegen ihres niedrigen Preises, theils gerade weil sie nicht zu flüchtig sind, sehr gut zum Carburiren des Leuchtgases, d. h. zur Verstärkung der Leuchtkraft eines armen Gases durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen. Ob dies vortheilhaft sei oder nicht, läßt sich nicht von vornherein entscheiden, sondern nur, wenn man die Leuchtkraft eines bestimmten Gases, dessen Preis und denjenigen des Carburirungsöles in Betracht zieht. Jedenfalls eignen sich für diesen Zweck die Steinkohlentheeröle besser als Petroleumöle, gerade wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes. Daß man die Leuchtkraft eines armen Gases dadurch sehr verbessern kann, steht völlig außer Frage; ob es aber nicht billiger ist, das Gas gleich bei seiner Bereitung reicher zu machen, ist eine andere Frage. Daß die Gasfachmänner das Carburiren öfter für eine Spielerei u. dgl. erklärt haben, kann hier nichts entscheiden, da sie zu sehr bei der Sache interessirt sind, und auch das Mißlingen vieler Versuche widerlegt nicht die Meinung, daß in anderen Fällen, unter anderen Bedingungen, der Erfolg ein guter sein würde.

Sehr ausführlich behandelt und zu Gunsten des Carburirungsprincipes entschieden wurde dieser Gegenstand von Letheby, dem Stadtchemiker der City von London[1]). Ich begnüge mich damit, die Namen einiger Erfinder von Carburirungsapparaten aufzuzählen, einschließlich der Apparate zur Erzeugung von Leuchtgas aus Luft und brennbaren Dämpfen: Mansfield[2]), Rowlands[3]), Longbottom[4]), Lacarrière[5]), ?[6]), Broomann[7]), Glossener u. Farenc[8]), Evans[9]), Mongruel[10]), Wells u. Marland[11]), Reissig[12]), Philipps[13]), Jungling[14]), Porody[15]), Young u. Kitt[16]), Bizot, Akar u. Comp.[17]), Fogarty dessen Excelsior-Gasmaschine, d. i. mit Gasolin carburirte Luft sehr gerühmt wird)[18]), Hoyer u. Stadelmann[19]), Livesey u. Kidd[20]) Stephan[21]), Anders[22]), Richter u. Triebel[23]), Brandt[24]).

In England wurden, nach Ausweis des Patentindex, allein in den Jahren 1859 bis 1866 nicht weniger als 151 Patente für Carburirung von Leuchtgas genommen.

Man vergleiche übrigens auch S. 266 über die Anwendung des Naphtalins zu ähnlichem Zwecke.

---

1) Chem. News (1865), **11**, 276. Uebersetzt in Lunge's Destillation des Steinkohlentheers (1867), S. 161 bis 169. 2) Engl. Pat. von 1847, 11. Nov., Nr. 11960. 3) Engl. Pat. 1210, 28. Mai 1855. Wagner's Jahresber. 1856, 421. 4) Engl. Pat. Nr. 660, 20. März 1854. Wagner's Jahresber. 1856, 422. 5) Wagner's Jahresber. 1857, 480. Bull. Soc. d'encour Mai 1859, p. 21. 6) Wagner's Jahresber. 1861, 683. 7) Engl. Pat. 2770, 14. Oct. 1862. Wagner's Jahresber. 1863, 722. 8) Engl. Pat. Nr. 67, 9. Jan. 1862. Wagner's Jahresber. 1863, 723. 9) Engl. Pat. 2618, 19. Oct. 1861. Wagner's Jahresber. 1863, 723. 10) Ebendas. Engl. Pat. Nr. 731, 17. März 1862. 11) Engl. Pat. 22. Nov., 1865, Nr. 2998. 12) Journ. f. Gasbeleucht. 1865, 396. 13) Wagner's Jahresber. 1870, 733. 14) Bull. Soc. Chim. (1873) 20, 331. 15) Ibid. p. 335. 16) Engl. Pat. 3. April 1872. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 576. 17) Fr. Pat. 94576, v. 12. April 1872. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1271. 18) Journ. f. Gasbeleucht. 1874, 1007. 19) D. R. P. 4723. 20) D. R. P. 2075. 21) D. R. P. 3856. 22) D. R. P. 11107. 23) D. R. P. 12150. 24) D. R. P. 14586.

Die nach Letheby's Vorschlage von der Londoner Cityverwaltung angenommene Vorschrift für Carburirungsnaphta (S. 255) muß ein Product ergeben, welches größtentheils aus Xylol besteht. Es war aber schon von Letheby nicht so gemeint, daß dasselbe besser carburiren solle, als Benzol oder Toluol, sondern er hatte nur dieses Product gewählt, weil es damals in der Farbenfabrikation keine Verwendung hatte und aus diesem Grunde billiger zu haben war. Durch eine Untersuchung von Knoblauch[1]) ist es festgestellt, daß in der That das Benzol dem Gewichte nach dem Gase die größte Leuchtkraft mittheilt, und daß die höheren Homologe desselben nur im Verhältniß ihrer Moleküle leuchtend wirken, indem nur der Kohlenstoff des Benzolkerns zur leuchtenden Ausscheidung kommt, während derjenige der Methyl-Seitengruppen direct zu Kohlensäure verbrennt.

Wenn man die über das Toluol hinausgehenden Producte aus dem Rohbenzol nicht zu Beleuchtungszwecken in einer oder der anderen Art verwerthen kann, so kommen sie alle zusammen als Auflösungsnaphta (solvent naphta) für Kautschuk, Fette u. dgl. in den Handel. Bisweilen nennt man auch dieses Product „Benzin", im Gegensatze zu dem leichter flüchtigen „Benzol"; aber da mit jenem Ausdrucke gar auch noch leichte Petroleumöle bezeichnet werden, so ist in diesem Werke der so vieldeutige Ausdruck „Benzin" für Steinkohlentheeröle möglichst vermieden worden. Es ist schon oben (S. 256) erwähnt worden, daß die englischen Kautschukzeugfabriken bestimmte Anforderungen in dieser Beziehung stellen. Die Art und Weise der Verwendung zu diesem Zwecke gehört nicht hierher, und sei deshalb nur auf die Mittheilungen von Knieß[2]) verwiesen. Heeren[3]) giebt eine Tabelle der Löslichkeit von verschiedenen Kautschuksorten in „Benzol", woraus man sieht, daß Unterschiede von 6 bis 25 Thln. Kautschuk auf 100 Thle. Benzol kommen. Ob hier reines Benzol oder Handelsbenzol oder Auflösungsnaphta des Handels gemeint sei, kann man nicht sehen.

Das letzte Product endlich ist Brennnaphta. Die Steinkohlennaphta (rein oder mit Petroleumsprit gemischt) eignet sich nicht zum Brennen in gewöhnlichen Lampen oder überhaupt in geschlossenen Räumen; sie wird vielmehr in besonderen Lampen ohne Docht und Kamin gebrannt, welche selbst bei starkem Winde und Regen ihren Dienst leisten und in England zum Ersatze von Gasflammen in Fabriken, Hofräumen, Meßbuden und dergleichen dienen. Eine gute Naphta giebt auch wirklich ein sehr schönes, weißes Licht. Die dafür gebräuchlichen Lampen (Holliday's Patent) sind in den Figuren 69 und 70 (a. f. S.) abgebildet. Figur 69 ist die Lampe selbst im Maßstabe von 1 : 12, Figur 70 der Brenner im Maßstabe von 1 : 2. *a* ist der Naphtabehälter, von dem eine dünne Röhre *b* abwärts führt. Der Hahn *c* regulirt den Ausfluß. In dem Röhrenstücke von *b* bis zum Brenner liegt ein dasselbe fast ganz ausfüllender runder Docht, dessen Zweck nur der ist, das Ausfließen der Naphta ganz allmälig zu machen. Der Haken *d* dient zum Aufhängen. Am Brenner sieht man das Seitenrohr *e*, welches mit *b* in Verbin-

[1]) Ber. d. deutsch. chemisch. Ges. 1881, 240. [2]) Dingler's Journ. 138, 442.
[3]) Ebendas. 221, 391.

dung steht und zum Eintritt der Naphta dient. Sie fließt in dem engen Canale *f* abwärts, welcher unten durch das mit Schraubengewinde versehene Drahtstückchen *g* abgeschlossen ist, ebenso wie der Canal *h* durch *i*. Die Naphta muß durch *h* in dem feinen Canal im Centrum des Brenners aufsteigen, welcher in eine quer durch den Brenner gehende Höhlung *k* mündet. Hier würde die Naphta abfließen, wenn nicht der Brenner schon vorher so weit erhitzt worden wäre, daß sie sofort verdampft. Der Dampf steigt, mit der durch *k* einströmenden Luft gemengt, in dem Centralcanale *l* in die Höhe, strömt durch die ringförmig an-

Fig. 69.

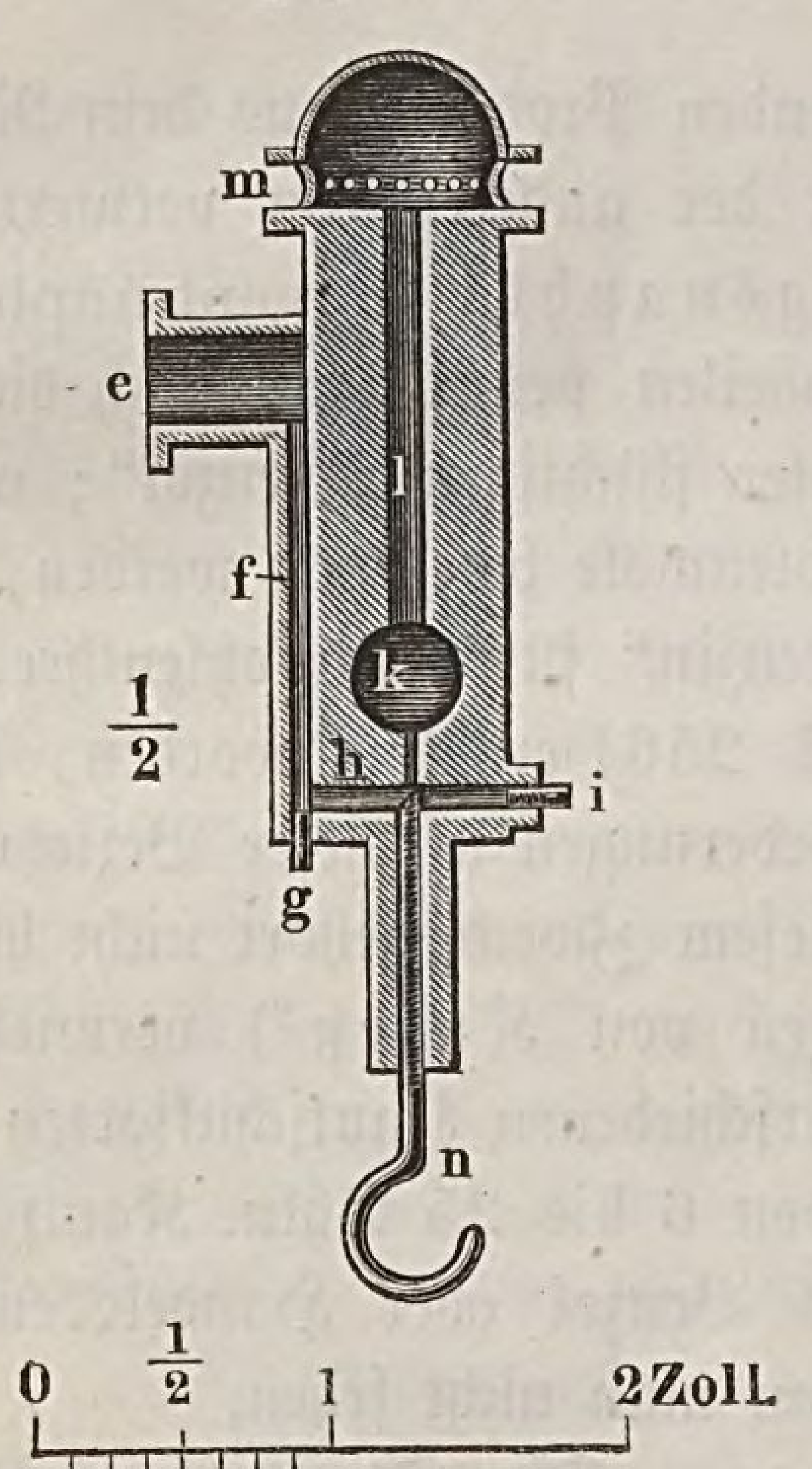
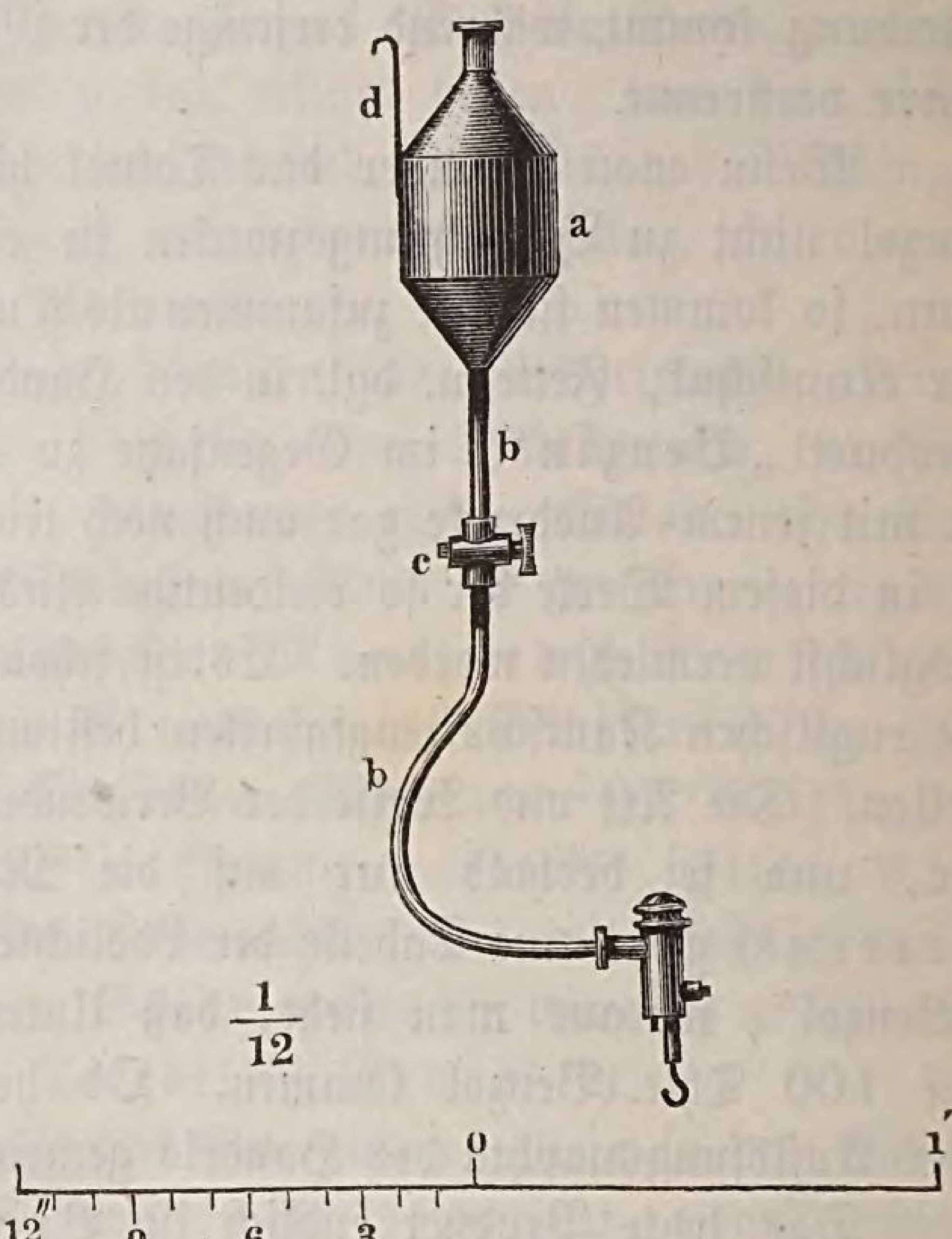


Fig. 70.



geordneten Löcher des Brennerkopfes aus und bildet beim Anzünden eine sternförmige Flamme. Der dadurch hervorgebrachte Zug genügt, um ein Austreten des Naphtadampfes ins Freie statt durch den Canal *l* zu verhüten. Durch den Schraubendraht *n* kann man die Oeffnung des feinen Mittelcanals von *h* nach *k* reguliren; auch kann man an ihm ein Schälchen anbringen, um darin Naphta zur ersten Erwärmung des Brenners (bei geschlossenem Hahn *c*) anzuzünden. Anderenfalls steckt man den Brenner zu diesem Zwecke in ein Feuer. Wenn er warm genug ist, öffnet man den Hahn *c*, zündet den aus den Löchern von *m* ausströmenden Dampf an und regulirt durch *c* die Größe der Flamme. Einmal angezündet, bleibt der Brenner von selbst warm genug.

Wo die Brennnaphta ein wichtiger Artikel ist, wird dieselbe vortheilhaft mit Petroleumessenz gemischt, was sie für ihren Hauptzweck noch verbessert, und sie namentlich farblos erhält. Man kann dann auch die Petroleumessenz nach Abtreibung der Auflösungsnaphta in die Blase einpumpen und zugleich mit der Brennnaphta überdestilliren. Man sollte es dabei so einrichten, daß etwa gleiche Theile Steinkohlennaphta und Petroleumsprit dabei übergehen. Der Geruch des letzteren

ist bei diesem Verhältnisse durchaus nicht mehr wahrzunehmen. Uebrigens kann man den Petroleumsprit auch nachträglich mit der Naphta mischen. Am besten eignen sich dazu die Sorten desselben, welche bis 170° größtentheils übergehen, aber unter 100° nur wenig abgeben.

Zum Schlusse wollen wir ein synoptisches Schema der Destillation des Steinkohlentheers geben, zur besseren Versinnbildlichung der Vorgänge, aber mit der ausdrücklichen Bemerkung, daß dieses Schema nur als ein Beispiel einer möglichen Verarbeitungsweise anzusehen ist, nicht etwa als das von dem Verfasser für das maßgebende oder unter allen Umständen beste betrachtete Verfahren. Man wird im Gegentheil aus diesem Buche ersehen können, daß in vielen Fällen andere Verfahren im Einzelnen ebenfalls zum Ziele führen.

Schema der Steinkohlentheerdestillation.

(Die in Klammern beigesetzten Zahlen bezeichnen die Stellen dieses Werkes, wo die betreffenden Operationen genauer beschrieben sind.)

Entwässerung

a) durch Stehenlassen [84] —— Ammoniakwasser
b) während des Anheizens [85]

Destillation.

I. Fraction, bis 170° { Ammoniakwasser
Vorlauf [107, 233]. Rectificirt in Benzolblase [244]

1. Product bis 110°, chemisch gewaschen, mit Dampf destillirt [246], giebt a) —— 90procentiges Benzol
b) Schwaches Benzol, geht zu I 2)

2. Product bis 140°, behandelt wie 1., giebt a) —— 90procentiges Benzol
b) —— 50procentiges Benzol
c) Mittelfraction, wird wieder destillirt
d) —— Auflösungsnaphta

3. Product bis 170°, behandelt wie 1. und 2., giebt
a) —— Auflösungsnaphta
b) —— Brennnaphta
c) Rückstand in der Blase, geht zu II.

II. Fraction, von 170 bis 230° = Mittelöl [110]
Gewaschen mit Natronlauge, giebt
1. Oel, destillirt in Leichtölblase [228], giebt
a) Destillat bis 170°, geht zu I 3.
b) „ „ 230°, giebt [219] —— Naphtalin
c) Rückstand geht zu III.

2. Lauge, zersetzt mit Kohlensäure [205] giebt
   a) Wässerige Lösung von kohlensaurem Natron, wird mit Kalk kaustisch gemacht und wieder benutzt
   b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt [208] und giebt α) ——— Carbolsäure
      β) Abfallöle, gehen zu II. zurück.

III. **Fraction**, von 230 bis 270° = **Schweröl** (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet) [174] kann auf Carbolsäure und Naphtalin behandelt werden;
gewöhnlich nur verwendet als ——— Kreosotöl zum Imprägniren
zuweilen geschieden [114] in a) ——— Kreosotöl zum Imprägniren
b) ——— Schmieröl

IV. **Fraction.** **Anthracenöl** [153]. Wird filtrirt oder kalt gepreßt, giebt
1. Oele, werden destillirt und geben [162]
   a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV 2,
   b) flüssiges Destillat, geht zu III b) oder wird von Neuem destillirt,
   c) Rückstand von Pech, Kokes u. dgl.
2. Rückstand, wird heiß gepreßt [156] und giebt
   a) Oele, behandelt wie IV 1.
   b) Rohanthracen, wird mit Naphta ꝛc. gewaschen [156] und giebt
      α) ——— Anthracen
      β) Lösung, wird destillirt und giebt
         aa) Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt,
         bb) Phenanthren ꝛc., wird verbrannt [76] zu ——— Lampenschwarz

V. **Pech** [134]. Benutzt als solches zu Briquettes [140] oder Firnissen [143] ꝛc. ——— Pech
Eventuell destillirt [145] und giebt
1. Rohanthracen, behandelt wie IV 2.
2. Schmieröl, geht zu III, resp. III b)
3. Rückstand [150] ——— Kokes

Elftes Capitel.

Das Ammoniakwasser.

Es ist schon öfters in den vorangegangenen Capiteln eines zweiten Nebenproductes von der Leuchtgasfabrikation gedacht worden, nämlich des Ammoniakwassers, welches sich zum Theil bei der Luftkühlung des Gases zugleich mit dem Theer in der Hydraulik und dem Condensator abscheidet, zum Theil durch Waschen mit Wasser in den Scrubbers erhalten wird. Das Gaswasser aus der Hydraulik enthält viel weniger davon, als das aus dem Condensator und den Scrubbers. Die quantitative Ausbeute an Ammoniakwasser aus verschiedenen Kohlensorten ist zugleich mit der an Theer auf S. 12 angeführt worden.

Auch bei der Destillation des Theeres wird stets noch etwas Ammoniakwasser gewonnen, jedoch in so unbedeutender Menge (vgl. die Angaben S. 127 ff.), daß kleinere Theerdestillationen, welche nicht zufälliger Weise zugleich Contracte für Bezug von Ammoniakwasser aus Gasfabriken haben, das in ihrem eigenen Betriebe erzeugte weglaufen zu lassen pflegen.

Wie wenig übrigens der Stickstoffgehalt der Kohlen in dieser Beziehung zur Verwerthung kommt, zeigt folgende Tabelle[1]).

Herkunft der Kohle	Gehalt an N Proc.	Mögliche Ausbeute an NH_3 Proc.	Mögliche Ausbeute an Ammoniakwasser von 1,020 specif. Gew. per Tonne Kohlen Gallonen
Wales	0,91	1,10	142
Lancashire	1,25	1,52	196
Newcastle	1,32	1,60	206
Schottland	1,44	1,75	226

Statt dieser möglichen Ausbeute wird aber per Tonne Kohlen selten mehr als 45 Gall. Gaswasser von 1,020 erhalten, gewöhnlich nur 25, in London sogar nur 13 Gall.

[1]) Freundliche Mittheilung von Dr. C. M. Tidy.

Aus dieser Quelle, also von der trocknen Destillation der Steinkohlen, stammt weitaus der größte Theil des Ammoniaks und der Ammoniaksalze, welche die Technik consumirt. Die bei der Fabrikation von Knochenkohle, Blutlaugensalz, Poudrette 2c. gewonnenen Ammoniakmengen, treten dagegen sehr zurück. Auf S. 13 ff. haben wir gesehen, daß, zugleich mit dem Theer, auch für das Ammoniak eine sehr ausgiebige neue Quelle eröffnet werden würde, wenn die Verkokung der Steinkohlen mit Rücksicht auf jene beiden Nebenproducte durchgeführt wäre, eine Fabrikationsmethode, deren allgemeine Einführung wohl nur noch eine Frage der Zeit genannt werden kann.

Der Verbrauch von Ammoniakverbindungen hat sich namentlich in den letzten beiden Decennien enorm gesteigert, in erster Linie als Düngemittel, dann auch, aber in erheblich geringerem Maße, durch die Einführung der Ammoniak-Sodafabrikation [1]). In Folge der stets steigenden Nachfrage nach schwefelsaurem Ammoniak zur Düngerfabrikation ist der Preis aller Ammoniaksalze in jenem Zeitraume etwa auf das Doppelte gestiegen, ohne daß es gelungen wäre, diese Salze durch den Natronsalpeter zu verdrängen, welcher eben für manche Zwecke, besonders für den Zuckerrübenbau, das Ammoniak nicht ersetzen kann. Diese enorme Preissteigerung hat natürlich eine Menge von Versuchen zur Darstellung von Ammoniak aus allen möglichen Quellen, namentlich auch aus dem Stickstoff der Luft, hervorgerufen. Bis jetzt sind diese Versuche ohne praktische Resultate geblieben, und man darf wohl sagen, daß noch kein so erzeugtes Ammoniak in den Handel kommt. Hier befassen wir uns jedenfalls nur mit der Verarbeitung des Ammoniakwassers der Leuchtgasfabriken (kurzweg auch Gaswasser, gas liquor genannt); doch sei gleich bemerkt, daß das darüber Gesagte auch für die ähnlich zusammengesetzten Flüssigkeiten von der Knochenkohlen- und Blutlaugensalzfabrikation 2c. dient.

Bestandtheile des Gaswassers.

Das Gaswasser ist eine wässerige, noch ein wenig theerige Bestandtheile in Suspension enthaltende Lösung folgender Bestandtheile (ohne daß behauptet würde, daß nicht kleine Mengen anderer Substanzen zuweilen darin vorkommen):

- Freies Ammoniak [2]),
- Kohlensaures Ammoniak (einfaches und saures),
- Schwefelammonium,
- Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium),
- Essigsaures Ammoniak,
- Chlorammonium,
- Schwefelsaures Ammoniak,
- Schwefligsaures Ammoniak (?),
- Unterschwefligsaures Ammoniak,
- Salze von organischen stickstoffhaltigen Aminen (Basen).

---

[1]) Vgl. Lunge, Sodaindustrie Bd. II, S. 628 ff. [2]) Soll nach Gerlach und Tieftrunk (Wagner's Jahresber. 1877, 1065) im Gaswasser vorkommen.

Folgende Tabelle von Gerlach zeigt die Zusammensetzung einiger Gaswässer, ist jedoch nur mit Vorsicht und nur zur Vergleichung der Daten unter einander zu brauchen, da z. B. auf das häufig in großen Mengen auftretende Rhodanammonium keine Rücksicht genommen ist.

Gehalt von 1 Liter Gaswasser in Gramm.

	Chemnitz Zwickauer Kohle	Andere sächsische Stadt Zwickauer Kohle	Bonn Ruhrkohle	Trier Saarkohle	Zürich Saarkohle
Ammoniak im Ganzen .	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Unterschwefligsaures Ammonium	1,036	1,628	5,032	2,072	0,296
Schwefelammonium . . .	0,340	0,646	6,222	2,468	1,428
Doppelt kohlensaures Ammonium	1,050	1,470	2,450	33,763	5,856
Einfach kohlensaures Ammonium	4,560	7,680	33,120		
Schwefelsaures Ammonium	0,462	0,858	1,320	4,922	1,926
Chlorammonium	30,495	17,120	3,745		
Ammoniaksalze im Ganzen	37,943	29,402	51,889	43,225	9,506

Hieraus geht die ungemein große Verschiedenheit der Gewässer, nicht nur im Gesammtgehalt an Ammoniak, sondern auch in der Vertheilung desselben auf die einzelnen Salze, deutlich hervor.

Folgende Tabelle Gerlach's faßt die Resultate seiner eigenen und anderer Analysen des Gesammtgehaltes verschiedener Gaswässer an Ammoniak zusammen:

Vergaste Kohle	g N H_3 in 100 ccm	Grade Baumé	Namen der Städte
Deutsche Kohlen			
Zwickauer Kohle	1,209	1,6	Chemnitz
„ „ und böhmische Braunkohle	0,908	1,66	Leipzig
Zwickauer Kohle und Burgker Kohle . .	0,944	1,5	Dresden
Burgker Steinkohle	1,862	2,8	Freiberg
Ruhrkohle	1,812	2,1	Bonn
„	1,292	1,75	Eupen
„	1,826	2,25	Köln
„	1,278	1,5	Dortmund
Saarkohle	1,574	—	Augsburg
„	1,523	2,5	Trier
„	1,870	3,2	Zürich
„	1,435	3	München
Schlesische Steinkohle	2,339	3	Berlin
„ „	1,290	—	Pest
„ „ und böhmische Braunkohle	1,030	2	Prag
Englische Kohlen			
Cannel Kohle; Boghead	2,881	3,75	Hamburg
Englische Kohle	3,514	4	Stettin
„ „	2,659	3	Petersburg
„ „	2,244	3,3	Triest
„ „	2,142	3,5	Stralsund
Leverson Wallsend; Old Pelton Main . .	2,366	4	Altona
Englische Kohle	2,407	4	Kopenhagen
New Pelton; Ravensworth	1,785	2,75	Riga
Old Pelton Main	1,727	3	Königsberg
Englische Kohle	2,966	3	Stettin
Old Pelton Main; Leverson Wallsend .	1,345	3	Danzig

Eigenschaften der Bestandtheile des Gaswassers.

Ammoniak, NH_3.

Farbloses Gas, von stechendem Geruch und scharf alkalischem Geschmack. Das gewöhnliche Ammoniak riecht durch den Gehalt an organischen Basen viel unangenehmer als das reine. Specifisches Gewicht 0,5967. 1 l wiegt bei 0° und 0,76 m Druck 0,7635 g. Dampfspannung bei 0° = 4,8 Atmosphären [1]). Läßt sich durch Druck und Kälte zu einer sehr dünnen, farblosen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit von 0,6362 specifischem Gewicht bei 0° verdichten.

Zusammensetzung: 82,39 Proc. N, 17,61 Proc. H.

Durch starke Glühhitze wird es zersetzt, aber nur sehr langsam, namentlich wenn es mit fremden Gasen gemischt ist. Mit glühender Kohle giebt es Cyanammonium und Wasserstoffgas: $2NH_3 + C = NH_4CN + 2H$. (Diese Bedingung ist in den Gasretorten vorhanden.) Lösungen von unterbromigsauren Alkalien entwickeln aus Ammoniak und seinen Salzen allen Stickstoff (hierauf beruht der von Knop zur Ammoniakbestimmung construirte Apparat, das Azotometer). Mit wasserfreier Kohlensäure giebt trocknes Ammoniak carbaminsaures Ammoniak: $2NH_3 + CO_2 = CO<^{NH_2}_{ONH_4}$. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht daneben auch Ammoniumcarbonat.

Das Ammoniak wird äußerst begierig von Wasser absorbirt. 1 g Wasser von 0° absorbirt nach Roscoe und Dittmar [2]) bei 0,76 m Druck 1146 ccm NH_3 — Gas = 0,899 g NH_3; bei 10° nur 0,679 g, bei 20° 0,526 g; bei 30° 0,403 g, bei 100° 0,074 g. (Genaue Tabellen über den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser bei Roscoe und Dittmar a. a. O., und bei Sims, Ann. Chem. Pharm. 118, 345.)

Von den Tabellen über das specifische Gewicht wässeriger Lösungen sei zunächst die von Carius gegeben, welche sich auf eine Temperatur von 14° bezieht.

---

[1]) Genaueres über Dampfspannung von NH_3 zwischen — 33,7° — + 20 von Bunsen, Pogg. Ann. 46, 95. [2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 349.

Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht
36,0	0,8844	28,8	0,9006	21,6	0,9203	14,4	0,9434
35,8	0,8848	28,6	0,9011	21,4	0,9209	14,2	0,9441
35,6	0,8852	28,4	0,9016	21,2	0,9215	14,0	0,9449
35,4	0,8856	28,2	0,9021	21,0	0,9221	13,8	0,9456
35,2	0,8860	28,0	0,9026	20,8	0,9227	13,6	0,9463
35,0	0,8864	27,8	0,9031	20,6	0,9233	13,4	0,9470
34,8	0,8868	27,6	0,9036	20,4	0,9239	13,2	0,9477
34,6	0,8872	27,4	0,9041	20,2	0,9245	13,0	0,9484
34,4	0,8877	27,2	0,9047	20,0	0,9251	12,8	0,9491
34,2	0,8881	27,0	0,9052	19,8	0,9257	12,6	0,9498
34,0	0,8885	26,8	0,9057	19,6	0,9264	12,4	0,9505
33,8	0,8889	26,6	0,9063	19,4	0,9271	12,2	0,9512
33,6	0,8894	26,4	0,9068	19,2	0,9277	12,0	0,9520
33,4	0,8898	26,2	0,9073	19,0	0,8283	11,8	0,9527
33,2	0,8903	26,0	0,9078	18,8	0,9289	11,6	0,9534
33,0	0,8907	25,8	0,9083	18,6	0,9296	11,4	0,9542
32,8	0,8911	25,6	0,9089	18,4	0,9302	11,2	0,9549
32,6	0,8916	25,4	0,9094	18,2	0,9308	11,0	0,9556
32,4	0,8920	25,2	0,9100	18,0	0,9314	10,8	0,9563
32,2	0,8925	25,0	0,9106	17,8	0,9321	10,6	0,9571
32,0	0,8929	24,8	0,9111	17,6	0,9327	10,4	0,9578
31,8	0,8934	24,6	0,9116	17,4	0,9333	10,2	0,9586
31,6	0,8938	24,4	0,9122	17,2	0,9340	10,0	0,9593
31,4	0,8943	24,2	0,9127	17,0	0,9347	9,8	0,9601
31,2	0,8948	24,0	0,9133	16,8	0,9353	9,6	0,9608
31,0	0,8953	23,8	0,9139	16,6	0,9360	9,4	0,9616
30,8	0,8957	23,6	0,9145	16,4	0,9366	9,2	0,9623
30,6	0,8962	23,4	0,9150	16,2	0,9373	9,0	0,9631
30,4	0,8967	23,2	0,9156	16,0	0,9380	8,8	0,9639
30,2	0,8971	23,0	0,9162	15,8	0,9386	8,6	0,9647
30,0	0,8976	22,8	0,9168	15,6	0,9393	8,4	0,9654
29,8	0,8981	22,6	0,9174	15,4	0,9400	8,2	0,9662
29,6	0,8986	22,4	0,9180	15,2	0,9407	8,0	0,9670
29,4	0,8991	32,2	0,9185	15,0	0,9414	7,8	0,9677
29,2	0,8996	22,0	0,9191	14,8	0,9420	7,6	0,9685
29,0	0,9001	21,8	0,9197	14,6	0,9427	7,4	0,9693

Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht
7,2	0,9701	5,4	0,9773	3,6	0,9847	1,8	0,9924
7,0	0,7909	5,2	0,9781	3,4	0,9855	1,6	0,9932
6,8	0,9717	5,0	0,9790	3,2	0,9863	1,4	0,9941
6,6	0,9725	4,8	0,9799	3,0	0,9873	1,2	0,9950
6,4	0,9733	4,6	0,9807	2,8	0,9882	1,0	0,9959
6,2	0,9741	4,4	0,9815	2,6	0,9890	0,8	0,9967
6,0	0,9749	4,2	0,9823	2,4	0,9899	0,6	0,9975
5,8	0,9757	4,0	0,9831	2,2	0,9907	0,4	0,9983
5,6	0,9765	3,8	0,9839	2,0	0,9915	0,2	0,9991

Die folgende Tabelle von Wachsmuth [1]) bezieht sich auf eine Temperatur von 12° C.

Specifisches Gewicht bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 l enthält NH_3 in g	1 l besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem NH_3 in ccm
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,874	369,4	322,8	551,2	448,8
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,878	354,6	311,3	566,7	433,3
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,882	340,0	299,8	582,2	417,8
0,884	332,9	294,2	589,8	410,2
0,886	325,8	288,6	597,4	402,6
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,894	297,8	266,2	627,8	372,2
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,898	284,1	255,1	642,9	257,1

[1]) Wagner's Jahresb. 1876, 447.

Specifisches Gewicht bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 l enthält NH_3 in g	1 l besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem HN_3 in ccm
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,902	270,7	244,1	657,9	342,1
0,904	264,1	238,7	565,3	334,7
0,906	257,7	233,4	672,6	327,4
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,910	244,9	222,8	687,2	312,8
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,914	232,3	212,3	701,7	298,3
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,918	219,7	201,6	716,4	283,6
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,922	207,3	191,1	730,9	269,1
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,926	195,1	180,6	745,4	254,6
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,934	170,9	159,6	774,4	225,6
0,936	164,9	154,3	781,7	218,3
0,938	158,9	149,0	789,0	211,0
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,942	147,1	138,5	803,5	196,5
0,944	141,3	133,3	810,7	189,3
0,946	135,6	128,2	817,8	182,2
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,954	113,2	108,0	846,0	154,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,958	102,4	98,1	859,9	140,1
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,962	91,6	88,1	873,9	126,1
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,966	80,8	78,0	888,0	112,0

Specifisches Gewicht bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 l enthält NH_3 in g	1 l besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem NH_3 in ccm
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,972	65,2	63,6	908,7	91,3
0,974	60,2	58,6	915,4	84,6
0,976	55,2	53,8	922,2	77,8
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,984	35,5	34,9	949,1	50,9
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,988	25,8	25,5	962,5	37,5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

Kohlensaures Ammoniak.

Von den verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks, die man früher angenommen hat, sind mehrere wieder aufgegeben worden, und werden jetzt nur die im Folgenden aufgezählten festgehalten. Es ist übrigens hierbei zu bemerken, daß sie sämmtlich in der Glühhitze in Kohlensäure, Ammoniak und resp. Wasser zerfallen, also im heißen Leuchtgase noch nicht existiren, sondern erst bei dessen Abkühlung, zum Theil wohl erst bei der Condensation zu wässeriger Lösung gebildet werden.

Neutrales Salz, $(NH_4)_2CO_3, H_2O$. Gestreckte Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch; verwittert an der Luft unter Bildung von saurem Salze, mit Verlust von Ammoniak und Wasser, zerfällt bei 58° in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. In Wasser gelöst, kann man es durch Abkühlung unverändert krystallisiren; doch enthält die verdünnte wässerige Lösung schon ein Gemenge von freiem Ammoniak, neutralem und saurem Ammoniumcarbonat. Die wässerige Lösung beginnt bei 70 bis 75° Gas zu entwickeln, kocht bei 75 bis 80° und läßt dabei CO_2 und NH_3 in demselben Verhältnisse übergehen, wie sie im Salze enthalten sind.

Halbsaures Salz, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3, H_2O$. Dünne sechsseitige Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch. Wird durch wenig Wasser zersetzt, löst sich unverändert in 5 Thln. Wasser von 15°, welche Lösung beim Erhitzen heftig Gas entwickelt.

Saures Salz, $(NH_4)H(CO_3)$, zweifach kohlensaures Ammoniak. Findet sich natürlich gebildet in vielen Guanolagern ꝛc., auch oft in Gasreinigungsmassen oder Leitungsröhren. Man nimmt meist an, daß dieses Salz im Gaswasser gelöst sei, doch wird anderseitig bestritten, daß daneben nicht auch die anderen Carbonate vorkommen. Es entsteht stets beim Verwittern der an Ammoniak reicheren Salze und dem des carbaminsauren Ammoniaks (s. u.). Weißes mehliges Pulver oder rhombische Krystalle, meist säulenförmig. Specifisches Gewicht 1,573 (Schiff), des natürlichen 1,45 (Ulex). Riecht trocken nicht nach Ammoniak, schmeckt kühlend und salzig. An trockener Luft ist es beständig, an feuchter verlieren die Krystalle ihren Glanz. Bei 60° zerfällt es langsam in CO_2, NH_3 und H_2O. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung verliert an der Luft rasch Kohlensäure, und entwickelt schon bei gelindem Erwärmen Gasblasen, so daß ein ammoniakreiches Salz entsteht. Nach Dibbits [1]) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°	
	11,9	15,8	18,3	21,0	23,9	27,0	Thle. Salz.

Carbaminsaures Ammoniak (früher als trockenes kohlensaures Ammoniak bezeichnet), $CO\begin{matrix}-NH_2\\-ONH_4\end{matrix}$, also in der Mitte stehend zwischen dem neutralen Ammoniumcarbonat, $CO\begin{matrix}-ONH_4\\-ONH_4\end{matrix}$, und dem Carbamid oder Harnstoff, $CO\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix}$. Bildet sich stets beim Zusammentreten von Ammoniak und Kohlensäure, wenn die Gase fast trocken und nicht zu warm zusammentreffen, aber auch noch bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wenn wenigstens 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. CO_2 da sind; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des käuflichen kohlensauren Ammoniaks und kann aus diesem durch langsame Destillation ꝛc. erhalten werden. Es erscheint in großen Tafeln oder krystallinischen Krusten, riecht stark nach Ammoniak, zerfließt an der Luft und verflüchtigt sich fast vollständig. Bei 59 bis 60° zersetzt es sich vollständig zu CO_2 und $2NH_3$; bei 50 bis 55° entsteht es wieder aus diesen Bestandtheilen. Es löst sich unter starker Abkühlung in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in saures Salz (durch Ammoniakverlust).

Das käufliche kohlensaure Ammoniak, Hirschhornsalz, sal volatile, ist ein Gemenge von saurem (primärem) Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak, welches gewöhnlich etwas anhängendes Wasser enthielt. Es entsteht bei Abkühlung eines Gemisches von Kohlensäure (selbst im Ueberschuß) und Ammoniakgas in Gegenwart von genügend Wasserdampf, also auch beim raschen Destilliren irgend eines der Ammoniumcarbonate oder von Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak mit Kreide; in allen diesen Fällen sind jedenfalls CO_2, NH_3 und H_2O im Dampfzustande frei neben einander anzunehmen. Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte die Formel $2(NH_4)HCO_3$, $CO(NH_2)(ONH_4)$; es wurde beim gelinden Erhitzen in einer Retorte allmälig flüssig und löste sich bei 13° in 4 Thln., bei 16,7° in 3,3, bei 32° in 2,7, bei 40,6° in 2,4 und bei 49° in 2 Thln. Wasser.

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 216, 164.

Das jetzt fabricirte Salz ist reicher an Ammoniak und entspricht der Formel $(NH_4)HCO_3, CO(NH_2)(ONH_4)$. Es bleibt beim Erwärmen fest, verwittert an der Luft unter Verlust von 47 Proc. zu zerreiblichem saurem Ammoniumcarbonat. Mit wenig Wasser behandelt, läßt es eben solches Salz zurück. Es löst sich bei 15° in 4 Thln. Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung, bei 65° in $1^1/_2$ Thln. Die Lösung beginnt bei 75° reichlich Kohlensäure zu entwickeln, bei 85° auch Ammoniak, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt. In verdünnten Lösungen erfolgt die Gasentwickelung später.

Nach Vogler [1]) wäre das käufliche kohlensaure Ammoniak eine Verbindung von neutralem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak.

Schwefelammonium.

Es giebt ein Monosulfuret, $(NH_4)_2S$, ein Sulfhydrat, NH_4SH, und verschiedene Polysulfurete, welche auf 2 Mol. NH_4 2 bis 7 At. S enthalten. Sie sind alle flüchtig, in Wasser löslich und leicht zersetzbar.

Einfach-Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, entsteht aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Ammoniak. Es bildet bei — 18° farblose, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser leicht und farblos lösen. Diese Lösung ist beständig, während die Krystalle an der Luft sofort die Hälfte des Ammoniaks verlieren. Im Dampfzustande existirt es nicht, sondern zerfällt in $2NH_3$ und H_2S.

Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH. Entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung (das gewöhnliche Laboratoriums-Reagens). Die anfangs farblose Lösung wird an der Luft gelb durch Bildung von Polysulfureten. Unter 10° kann man es krystallisirt erhalten; im Dampfzustande zerfällt es ebenfalls in H_2S und NH_3.

Bei längerer Berührung mit der Luft setzt die Lösung Schwefel ab und es bildet sich unterschwefligsaures Ammoniak.

Die Verbindungen mit mehr Schwefel entstehen u. A. durch Auflösen von Schwefel in gewöhnlichem Schwefelammonium.

Schwefelammonium bildet bis jetzt keinen Artikel für größere Fabrikation, kann aber leicht in großem Maßstabe gewonnen werden, wenn man in einer Retorte schwefelsaures Ammoniak mit Soda-Auslaugungsrückstand oder Gaskalk (welche beide sehr reich an Schwefelcalcium sind) mischt, einen Dampfstrahl einbläst und die Dämpfe durch einen Condensationsapparat leitet. Nur muß man sich vor einer Verstopfung der Leitungen durch erstarrendes Schwefelammonium sehr hüten [2]).

Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $NH_4.CNS$.

Farblose, glänzende, weiße Blättchen ohne Krystallwasser; das aus wässeriger Lösung krystallisirte ist etwas zerfließlich, die aus Weingeist erhaltenen

[1]) Zeitsch. f. anal. Ch. 17, 451. [2]) Spence, Wagn. Jahrb. 1867, 230.

Krystalle sind luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser, unter bedeutender Temperaturerniedrigung und in Weingeist. Das trockene Salz schmilzt beim Erhitzen auf 145 bis 160^0 und zersetzt sich bald darüber. Es kann also keinesfalls im Dampfzustande bestehen, sondern bildet sich erst bei der Abkühlung des Gases aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff:

$$(NH_4)_2S + CS_2 = NH_4.CNS + 2H_2S$$

oder auch aus Cyanammonium und Schwefelammonium. Im englischen Gaswasser kommen 3 bis 5 Unzen Rhodanammonium per Gallone (= 18 bis 31 g im Liter) vor. In sehr bedeutenden Mengen findet es sich auch in der Eisenoxyd-Gasreinigungsmasse (oft fälschlich Laming's Masse genannt).

Cyanammonium, $NH_4.CN$.

Festes, farbloses Salz, in Würfeln krystallisirend, zugleich nach Blausäure und Ammoniak riechend und schmeckend. Reagirt alkalisch. Ebenso giftig wie Blausäure. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; sehr flüchtig, so daß man seinen Siedepunkt schon bei 36^0 angiebt, zerfällt aber beim Verdampfen, da man nach der Dampfdichte eine Dissociation in Ammoniak und Blausäure annehmen muß. Das trockene Salz ist höchst unbeständig und verwandelt sich an der Luft rasch in eine braune stickstoffhaltende Masse (Azulminsäure).

Chlorammonium (Salmiak), NH_4Cl.

Seit alten Zeiten bekannt, auch in der Natur vorgefunden. In reinem Zustande farb- und geruchlos. Aus Wasser oder Weingeist krystallisirt es in federartig an einander gereihten Octaedern, aus Harn in Würfeln. Der sublimirte Salmiak besteht aus zusammengesinterten faserig krystallinischen Massen. Der Salmiak ist sehr zähe und läßt sich nicht gut pulvern.

Specifisches Gewicht 1,52. Löslich in Wasser unter starker Abkühlung. 100 Thle. Wasser lösen bei 0^0 28,4, bei 10^0 32,8, bei 110^0 77,2 Thle. Salmiak.

Specifisches Gewicht von Salmiaklösungen bei 15^0 (nach Gerlach).

Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07375
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

Der Salmiak ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig; beim Erhitzen verdampft er ohne zu schmelzen, und sublimirt in Krusten, wie oben erwähnt. Der Dampf ist ein dissociirtes Gemenge von NH_3 und HCl. Beim Kochen seiner Lösung mit Wasser entweicht etwas Ammoniak, so daß deutlich saure Reaction eintritt. Aus diesem Grunde greift er auch dabei metallene Gefäße, namentlich Eisen, stark an und wird dadurch verunreinigt. Selbst im neutralen Zustande wirkt der Salmiak bei Gegenwart von Wasser stark auf Eisen, Kupfer ꝛc. ein und befördert das Rosten dieser Metalle.

Schwefelsaures Ammoniak.

Von den verschiedenen Sulfaten des Ammoniaks interessirt uns nur das neutrale, $(NH_4)_2SO_4$, welches in wasserhellen rhombischen Krystallen, isomorph mit Kaliumsulfat, erscheint. Specifisches Gewicht 1,76. Von scharfem, bitterem Geschmack. Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, ist also nicht unverändert flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92 20	94,85	97,50

Theile des Salzes. In absolutem Weingeist ist es unlöslich.

Specifisches Gewicht der Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak bei 15°.

Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

Werthbestimmung des Ammoniakwassers.

In den Gasfabriken und Theerdestillationen geschieht die Werthbestimmung des Gaswassers häufig der Bequemlichkeit wegen nur mit Hülfe des Aräometers, in Deutschland gewöhnlich des Baumé'schen, in England des Twaddle'schen. Diese Art der Werthbestimmung ist freilich etwas trügerisch, denn nicht nur erhöhen die Ammoniaksalze das specifische Gewicht des Wassers in ungleichem Grade, sondern das freie Ammoniak (das allerdings recht selten vorkommen wird) erniedrigt sogar dasselbe. Folgende Tabelle von Seidel[1]) erweist klar, wie wenig zuverlässig das Aräometer in dieser Beziehung ist; sie giebt nämlich den Ammoniakgehalt verschiedener Gaswässer, welche sich am Aräometer (bei 15° C.) als gleichwerthig erweisen:

Grade Baumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Specifisches Gewicht	1,0138	1,0163	0,0208	1,0249	1,0280	1,0316	1,0352	1,0426
Procent NH_3	1,16	1,30						
	1,42	1,43						
	1,50	1,63	1,63					
	1,77	1,77	1,76					
		1,98	1,90	1,87				
		2,18	2,10	2,00				
		2,65	2,38	2,24				
			2,45	2,40	2,55			
				2,72	2,72	2,79		
					2,90	2,85		
					3,40	3,06		
						3,40		
						3,53	3,67	3,74

Aehnliche Beobachtungen sind von T. H. Davis[2]) gemacht worden.

Entschieden vorzuziehen ist es daher, den Gehalt der Gaswässer durch eine chemische Probe zu bestimmen. In den meisten Fällen begnügt man sich damit, dasjenige Ammoniak zu bestimmen, welches an leicht flüchtige Säuren gebunden ist, also auch beim Destilliren ohne Kalk fortgeht, und schon durch Titriren mit

[1]) Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung I, 194. [2]) Chem. News 38, 193.

Schwefelsäure in der Kälte angezeigt wird. Man kann das an stärkere Säuren gebundene Ammoniak, also namentlich schwefelsaures Ammoniak, Salmiak und Rhodanammonium, um so eher außer Betracht lassen, als sein Betrag kaum je über 0,3 Proc. steigt.

Man operirt in Deutschland meist mit der gewöhnlichen Normalsäure, welche 0,049g SO_4H_2 im Cubikcentimeter enthält und somit 0,017 g NH_3 anzeigt. Es ist zu empfehlen, ein bestimmtes Volum Gaswasser (etwa 20 ccm) erst mit Normalsäure zu übersättigen, wozu in den meisten Fällen 40 ccm Säure ausreichen wird, zu kochen, bis alle Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ausgetrieben sind, dann erst Lackmustinctur hinzuzusetzen und mit Normalnatronlauge oder Halbnormal-Ammoniaks (welches sich besser als Normal-Ammoniak hält) zurückzutitriren.

Bei der directen Titrirung mit Säure ist Lackmustinctur nicht gut zu verwenden, weil sie durch Schwefelwasserstoff entfärbt wird; man muß dann Lackmuspapier gebrauchen, was nach einiger Uebung ebenfalls schnell genug von statten geht. Als äußerst bequem und scharf kann ich als Indicator eine wässerige Lösung von Dimethylanilinorange (u. A. von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz zu beziehen) empfehlen, aber nur für wenig gefärbte Flüssigkeit; diese wird weder durch CO_2 noch durch H_2S afficirt, und gestattet es in der Kälte mit größter Schnelligkeit und Sicherheit zu arbeiten.

In England stellt man sich eine Probesäure durch Verdünnen von 1 Pfund stärkster Schwefelsäure auf 1 Gallone her; dem würde 1 kg auf 10 l entsprechen. Das specifische Gewicht der verdünnten Säure soll rein 1,068 betragen [1]). Man mißt von dem zu prüfenden Gaswasser ein Maßpfund (d. i. den Raum eines Pfundes destillirten Wassers) ab und setzt aus einer in 16 Theile (Maß-Unzen) getheilten Pfund-Mensur so viel Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit neutral ist (mit Lackmuspapier zu prüfen). Die Anzahl der verbrauchten Maßtheile wird dann als „Unzen" (ounces) bezeichnet, weil jede Gallone Gaswasser so viel Unzen concentrirte Schwefelsäure sättigt, als man vorher Maßtheile der Probesäure gebraucht hat. Man findet in der Regel für jeden Grad Twaddle 2 Unzen Schwefelsäure, also z. B. ein Gaswasser von 4^0 Tw. = 1,020 wird 8 Unzen sättigen. Natürlich trifft dies nicht immer ein; selten aber wird mehr, meist weniger Säure gesättigt, als man nach dem Aräometer erwarten sollte. Aber auch die Säureprobe ist sehr ungenau, denn das englische Vitriolöl enthält manchmal nur 92, manchmal 96 Proc. SO_4H_2; am gewöhnlichsten allerdings 93 Proc. In diesem Falle entspricht jede Maß-Unze der Probesäure einem Gehalte des Gaswassers von 0,202 Gewichtsproc. NH_3 auf 100 Vol.

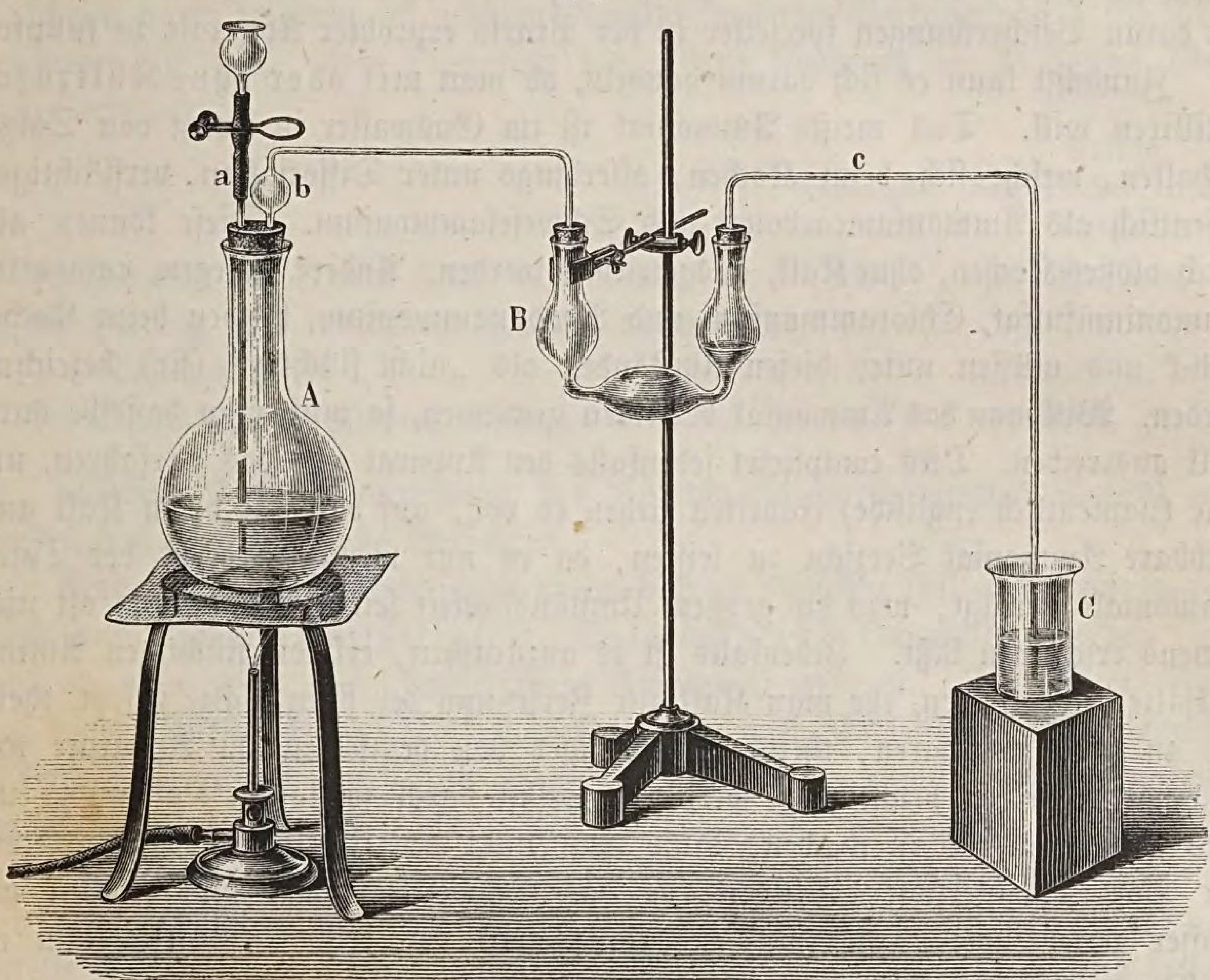
Wenn man sämmtliches vorhandene, auch das an starke Säuren gebundene, Ammoniak bestimmen will, so destillirt man das Gaswasser mit einem Alkali, oder Kalk oder Baryt, und fängt die Dämpfe entweder in Wasser, oder besser gleich in titrirter Schwefelsäure auf, worauf man die ungesättigt gebliebene Säure mit einem Normalalkali zurücktitrirt (vergleiche am Schluß dieses Capitels).

---

[1]) Dies ist nicht richtig; bei 15^0 wird gewöhnliche englische Schwefelsäure (und von reinem Hydrat ist ja nicht die Rede) nur 1,060 ergeben.

Von Manchen wird Kalk oder Baryt vorgezogen, weil dieselben nicht, wie die Alkalien, eine Spaltung von Amiden hervorrufen und dadurch den Ammoniakgehalt zu hoch erscheinen lassen; doch scheint diese Annahme unbegründet, und namentlich die Anwendung des Kalkes ist durch das heftige Stoßen der Flüssigkeit unbequem, welches man allerdings durch fortwährendes Durchsaugen eines schwachen Luftstromes vermindern kann. Einfacher wendet man Natronlauge zur Zersetzung der Ammoniakverbindungen an und destillirt bis beinahe zur Trockniß ab, um sicher zu sein, daß alles Ammoniak übergetrieben ist. Die Operation wird in dem nebenstehenden Apparate, Fig. 71, ausgeführt. *A* bedeutet

Fig. 71.



einen Kochkolben, auf dessen Halse eine mit Quetschhahn abgeschlossene Trichterröhre zum Einlaufen der Natronlauge nach Zusammenstellen des Apparates sitzt; ferner noch das mit kugeliger Erweiterung versehene und unten schief abgeschnittene Gasrohr *b*, welches in die Vorlage *B* mündet. Letztere ist noch mit dem Sicherheitsrohr *c* verbunden, welches in das Bechergläschen *C* taucht, um ein Verspritzen von Normalsäure zu verhüten.

Die Verarbeitung des Ammoniakwassers.

Früher beschränkte man sich häufig darauf, das Gaswasser, so weit man es nicht überhaupt weglaufen ließ, direct mit Schwefelsäure zu sättigen und die Lösung bis zur Krystallisation des schwefelsauren Ammoniaks einzudampfen. Die bei der Sättigung entweichenden Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff)

ließ man allenfalls durch eine Feuerung streichen, um den Schwefelwasserstoff zu verbrennen, was aber wegen der beigemengten Feuchtigkeit und Kohlensäure sehr unvollkommen gelang. Das resultirende Ammoniumsulfat ist bei diesem Verfahren gewöhnlich durch theerige Bestandtheile sehr mißfarbig, und würde heute kaum marktfähig sein. Die directe Saturation ist schon darum als ein unrationelles Verfahren zu bezeichnen, weil das Verdampfen der sehr verdünnten Lauge mehr Brennstoff kostet, als die Austreibung des Ammoniaks in richtig construirten Apparaten. Die directe Saturation wird daher wohl nur selten noch ausgeübt.

Weit vorzuziehen ist die Austreibung des Ammoniaks aus dem Gaswasser und Absorption desselben in Schwefelsäure. Dies kann nach verschiedenen Systemen geschehen, welche wir zuerst kurz im Allgemeinen beschreiben werden, um daran Beschreibungen specieller in der Praxis erprobter Apparate zu knüpfen.

Zunächst kann es sich darum handeln, ob man mit oder ohne Kalkzusatz destilliren will. Das meiste Ammoniak ist im Gaswasser in Form von Salzen enthalten, welche sich beim Kochen, allerdings unter Dissociation, verflüchtigen, wesentlich als Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium. Diese können also durch bloßes Kochen, ohne Kalk, ausgetrieben werden. Andere dagegen, namentlich Ammoniumsulfat, Chlorammonium und Rhodanammonium, bleiben beim Kochen zurück und müssen unter diesen Umständen als „nicht flüchtig“ (fix) bezeichnet werden. Will man das Ammoniak derselben gewinnen, so muß man dasselbe durch Kalk austreiben. Dies complicirt jedenfalls den Apparat und das Verfahren, und viele (namentlich englische) Fabriken ziehen es vor, auf das nur durch Kalk austreibbare Ammoniak Verzicht zu leisten, da es nur wenige Procent des Total-Ammoniaks beträgt, was die größere Umständlichkeit seiner Gewinnung oft nicht lohnend erscheinen läßt. Jedenfalls ist es anzurathen, erst die flüchtigen Ammoniaksalze auszutreiben, ehe man Kalk zur Zersetzung der fixen Salze zusetzt, theils um an Kalk zu sparen, theils um weniger von demselben im Apparate und außerhalb desselben belästigt zu werden. Selbst durch so starken Kalkzusatz, um alles Ammoniak frei zu machen, kann man nicht den Uebelstand des Auftretens von Schwefelwasserstoff beseitigen, da das Schwefelcalcium beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, und wird jedenfalls auch von dem Schwefelcalcium im Rückstande zu leiden haben.

Sehr wichtig ist es für alle Kessel, in welchen Ammoniaksalze direct ohne Kalk ausgetrieben werden, daß dieselben mit Sicherheitsventilen versehen seien. Es kommen nämlich sonst leicht Verstopfungen der Gasableitungsröhren durch kohlensaures Ammoniak u. dgl. vor, welche zu Explosionen führen können[1]). Durch Anbringung von Sicherheitsventilen wird diese Gefahr völlig vermieden.

Ferner können die Apparate große Verschiedenheiten zeigen, je nach den verschiedenen Vorrichtungen zur Austreibung des Ammoniaks und dem dazu angewendeten Agens (directe Feuerung, offener Dampf, indirecter Dampf). Die Austreibung des Ammoniaks durch Kochen in Kesseln, ohne Benutzung der fühlbaren und latenten Wärme der Dämpfe, erfordert sehr viel Zeit

---

[1]) Vgl. Seidel, in Hofmann's Wiener Ausstellungsbericht I, S. 196; Watson Smith (Privatmittheilung).

und Brennmaterial; die Mehrkosten eines rationell construirten Apparates, bei welchem die eben erwähnte Wärme zur Vorwärmung von neuem Gaswasser benutzt, und zugleich durch Dephlegmation das Gas von Wasserdämpfen möglichst befreit wird, werden sich durch sehr große Ersparniß an Brennmaterial nach kurzer Zeit schon bezahlt gemacht haben. In den später folgenden Specialbeschreibungen werden die jetzt noch allgemeiner üblichen Apparate der Art näher beleuchtet werden; sie sind sämmtlich von den Apparaten zur Spiritusrectification abgeleitet, und schließen sich daher im Principe denjenigen an, welche zur Rectification der leichten Theeröle angewendet werden (S. 257 ff.); im Einzelnen sind sie freilich sehr verschieden von diesen und unter einander.

Welche Art der Heizung für die Ammoniakdestillation die vortheilhafteste ist, scheint durch folgende im größten Maßstabe gemachte Versuche von C. M. Tidy entschieden zu sein. Ein Quantum von 7000 Gallonen = 31,5 cbm Gaswasser erforderte

	Stunden	Ertrag von der theoretischen Ausbeute
bei Heizung mit freiem Feuer von außen . .	22	90 Proc.
bei Heizung mit indirectem Dampf durch eine Schlange	18	92 "
bei Einblasen von offenem Dampf	14	98,5 "

Mithin ist die Austreibung des Ammoniaks durch directen Dampf entschieden das vortheilhafteste Verfahren.

Ferner besteht ein Unterschied darin, daß in manchen Fällen das Gaswasser gleich auf Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) verarbeitet werden soll, während man meist auf schwefelsaures Ammoniak arbeitet. Im ersteren Falle muß man natürlich so viel Kalk anwenden, um auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff möglichst zurückzuhalten; da aber auch gewisse zusammengesetzte Amide von theeriger (brenzlicher) Art im Gaswasser vorkommen, so bekommt auch der direct aus diesem dargestellte Salmiakgeist eine gelbliche Farbe und mehr oder weniger empyreumatischen Geruch. Man kann diese beiden Uebelstände vermittelst Filtriren der Dämpfe durch frisch geglühte Holzkohle großentheils beseitigen. Bequemer soll es sein, die Dämpfe durch ein fettes Oel zu leiten, welches die theerigen Bestandtheile zurückhält und durch Erhitzen von denselben wieder (theilweise) befreit werden kann. Auch Umdestilliren über Chamäleon bewirkt dies (vgl. später bei käuflicher Ammoniakflüssigkeit); dann wird auch das sonst kaum zu vermeidende (vgl. S. 300) Schwefelammonium zerstört werden.

Nach Watson Smith (Priv.-Mitth.) ist es jedenfalls anzurathen, auch wenn man Salmiakgeist als Hauptproduct machen will, daneben ein wenig schwefelsaures Ammoniak darzustellen, weil das zuerst bei der Destillation entweichende Gas etwas Theer u. dgl. mit fortreißt und daher besser noch nicht für Salmiakgeist aufgefangen wird. Natürlich wird dies bei den unten zu beschreibenden continuirlichen Apparaten fortfallen. Jedenfalls gewinnt man auch dann nur eine rohe, starke Ammoniakflüssigkeit, aus welcher man durch Umdestilliren in reines Wasser den Salmiakgeist bereitet. Man legt also das Gasentbindungs-

rohr der Ammoniakblase mit einem doppelten Schenkel an, so daß man durch Oeffnung eines oder des anderen Hahnes (statt dessen man auch ein kurzes Stück 50 bis 60 mm weiten Kautschukschlauches mit Quetschvorrichtung anwenden kann) das Gas entweder in das gewöhnliche Sättigungsgefäß mit Schwefelsäurefüllung, oder aber in ein Schlangenrohr treten lassen kann, das in einem Kühlfasse liegt, und in welchem sich rohe Ammoniakflüssigkeit verdichtet. Diese sammelt sich in großen eisernen Kesseln, und das Gas entweicht aus diesen zunächst noch durch ein mit Wasser gefülltes Faß, oder weit besser, um Druck zu vermeiden, durch eine Bleischlange (einen Rückflußkühler), welche es von unten nach oben durchstreicht, während oben durch einen Trichter Wasser hineintröpfelt, um die letzten Spuren von Ammoniak zu verdichten. (Besser wäre natürlich ein kleiner Kokesschrubber, entweder mit Wasser- oder mit Schwefelsäureberieselung.) Weiter unten wird die Beschreibung des Apparates folgen, in welchem aus der rohen Ammoniakflüssigkeit reiner Salmiakgeist gewonnen wird.

Wenn man auf schwefelsaures Ammoniak arbeitet, so unterscheidet man wieder zwei verschiedene Systeme der Absorption. Nach dem einen Systeme fängt man das durch Dephlegmirung möglichst entwässerte Gas in so weit verdünnter Schwefelsäure auf, daß sich während der Saturation kein Salz ausscheiden kann; die Lösung des entstehenden Salzes läßt man durch Ruhe klären und verdampft sie dann, meist durch indirecten, in einer Schlange circulirenden Dampf in Bleigefäßen bis zur Krystallisation; die Mutterlauge dient zur Verdünnung eines frischen Ansatzes von Schwefelsäure. Nach dem anderen Systeme fängt man die Ammoniakdämpfe in concentrirter (60 grädiger) Schwefelsäure auf. In diesem Falle scheidet sich das Ammoniumsulfat in dem Saturationsgefäße selbst aus und wird auf eine oder die andere Art von Zeit zu Zeit herausgesoggt. Man läßt fortwährend in dünnem Strahle frische Schwefelsäure nachfließen, so daß das Gefäß stets bis zur gleichen Höhe gefüllt bleibt. Dieses Verfahren hat vor dem erwähnten den doppelten Vortheil ganz continuirlicher Arbeit und der Ersparniß alles Eindampfens, aber den Nachtheil, daß man die Laugen nicht klären lassen kann und nicht so reines Salz bekommt.

Nach Watson Smith (Priv.-Mitth.) ist Folgendes die beste Arbeitsweise, um völlig weißes Sulfat zu erzeugen. Man bringt in die Vorlage Schwefelsäure, welche bis zu dem passenden Grade verdünnt ist (etwa 1,4 specif. Gew.), und läßt dann so lange Ammoniak durchgehen, bis ein schwacher Geruch danach auftritt. Der Ueberschuß wird durch ein wenig Schwefelsäure weggenommen und dann sofort das ausgeschiedene Sulfat so schnell als möglich ausgeschöpft, worauf man wieder von vorn anfängt. Wenn man dagegen die Säure allmälig zulaufen und das Gas längere Zeit durchstreichen läßt, wird das sich ausscheidende Sulfat schwarz; ebenso, wenn man im ersten Falle, nachdem die Sättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak sich durch dessen Geruch zu erkennen gegeben hat, eine frische Menge Säure zulaufen und neues Gas eintreten läßt, ohne das Sulfat auszuschöpfen. Letzteres geschieht mit einer Schöpfkelle aus verzinntem Eisenblech mit vielen kleinen Löchern; das Sulfat wird auf einen ausgebleiten Abtropfkasten geworfen, von dem die Mutterlaugen immer wieder in das Sättigungsgefäß zurücklaufen.

In England zieht man fast allgemein für diesen Zweck Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel vor, um die Verunreinigung des Sulfats mit Eisen und Arsen, welches dasselbe mißfarbig macht, zu verhindern. Die Verwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelkies soll nach F. C. Hills[1]) möglich sein, wenn man dafür sorgt, daß die Säure mit einem Ueberschuß von Ammoniak zusammenkommt, um das Eisen und Arsen (?) zu fällen; natürlich muß dieser Ueberschuß in einem anderen Gefäße absorbirt werden, wofür das Patent Einrichtungen angiebt.

In Deutschland wendet man überhaupt nur die Schwefelsäure aus Kiesen an, erhält aber auch nur ein graues Ammonsulfat, welches indessen für Dungzwecke gerade so gut wie das weiße ist. Nur die Säure aus spanischen Kiesen (welche in England die fast allgemein für andere Zwecke fabricirte ist) sucht man zu vermeiden, da in Folge von deren Arsengehalt das Salz grüngelb ausfällt. Uebrigens kommt auch in England viel graues, mit Pyrit-Schwefelsäure fabricirtes, Sulfat in den Handel.

Ein Patent von P. S. Brown[2]) will die Verwendung eiserner Abdampfgefäße dadurch ermöglichen, daß die Flüssigkeit immer etwas alkalisch gehalten wird.

Statt in Schwefelsäure kann man das Ammoniak auch in Salzsäure auffangen und so Salmiak direct darstellen. Es geschieht dies aber nur ausnahmsweise, erstens weil der Salmiak so doch nicht rein genug fällt, zweitens weil seine Verwendung weit hinter derjenigen des schwefelsauren Ammoniaks zurücksteht. Die heiße Salzsäure läßt sich nur in Steingefäßen u. dgl. anwenden, was den Apparat sehr unbequem und theuer macht, und die dicken aufsteigenden Salmiakdämpfe sind auch sehr unangenehm.

Sehr rationell ist es dagegen, kohlensaures Ammoniak direct zu machen, indem man die Ammoniakdämpfe mit einer hinreichenden Menge Kohlensäure zusammenbringt, wobei das käufliche Ammoniumcarbonat (S. 293) sich ausscheidet (vgl. unten).

Endlich unterscheiden sich die Apparate auch noch danach, ob zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffes besondere Vorrichtungen getroffen sind oder nicht. In neuerer Zeit wird von Seiten der Gesundheitsbehörden immer mehr darauf gedrungen, daß dies geschieht, und zwar mit vollstem Rechte, denn einmal kommen sonst häufig Unglücksfälle (Ersticken) unter den dabei beschäftigten Arbeitern vor, andererseits sind diese Gase eine unerträgliche Belästigung für die Nachbarschaft. Ein einfaches Abführen der Gase durch einen Schornstein oder selbst durch ein Feuer genügt nicht, namentlich weil im letzteren Falle das ohnehin durch Kohlensäure sehr verdünnte Schwefelwasserstoffgas in Folge der Anwesenheit von sehr viel Wasserdampf nicht verbrennen will (vgl. S. 300). Wir werden weiter unten sehen, wie man sich hier zu helfen sucht.

Die Zahl der vorgeschlagenen, ja auch die der wirklich ausgeführten verschiedenen Apparate zur Verarbeitung des Gaswassers ist eine außerordentlich

---

[1]) E. P. 3257, 17. Aug. 1878. Chem. Industrie 1879, 810.

[2]) E. P. 804, 27. Febr. 1878.

große, und es soll hier irgend welche vollständige Aufzählung derselben nicht einmal versucht werden. Die meisten derselben sind, wenn überhaupt ausgeführt, mehr oder weniger unzweckmäßig und veraltet. Es soll deshalb nicht einmal auf die in meinem früheren Werke[1]) beschriebenen Apparate Rücksicht genommen, und nur (mit Ausnahme des ersten) eine Beschreibung derjenigen Apparate gegeben werden, welche der Verfasser entweder selbst in neuester Zeit in Function gesehen, oder von denen er dieses anderweitig erfahren hat.

Die Fig. 72 giebt eine Vorstellung von dem Apparate von Elvers und Müller-Pack, welcher zur Darstellung von Ammoniakflüssigkeit direct aus Gaswasser dient. Es ist hier absichtlich nicht die ursprüngliche Zeichnung reproducirt worden, welche etwas schwer verständlich ist, sondern die einzelnen Theile sind mehr aus- und neben einander gelegt worden, um ein deutliches Bild zu geben. Es sind daher auch alle Träger, Unterstützungsmauern ꝛc. fortgelassen und selbst die Einmauerung und Heizung des ersten Kessels nur punktirt angedeutet worden. A und A' sind zwei eiserne Walzenkessel, von denen A seitlich über A' aufgestellt ist; nur A wird durch eine Feuerung direct geheizt. Auf A sitzt ein Dom, an welchem das Luftventil v (zur Verhütung des Zusammendrückens durch den äußeren Luftdruck beim Erkalten) und das Gasrohr a angebracht sind. Letzteres führt erst aufwärts, dann wieder abwärts und tritt nahe am Boden in A' ein, wo es sich in ein dem ganzen Boden entlang laufendes, von vielen Löchern durchbohrtes Rohr fortsetzt, durch welches die Dämpfe aus A in A' einströmen. Die Flüssigkeit aus A' kann man durch das weite, mit einem Ventil versehene Rohr m nach A laufen lassen; eine (in Fig. 72 nicht sichtbare) Ausputzvorrichtung gestattet, dieses Rohr stets von Schlamm klar zu halten. Die Gase und Dämpfe aus A' steigen durch b erst aufwärts, dann abwärts in das Gefäß B bis 30 cm vom Boden desselben; die in B condensirte Flüssigkeit läuft durch l nach A' unter dem Spiegel der Flüssigkeit ein. Von B gelangen die Gase in die Kühlschlange C, und durch c in den geschlossenen Kasten D. Aus diesem kann die condensirte Flüssigkeit durch den Hahn s und das Rohr p nach A' zurückfließen gelassen werden. D trägt noch ein Sicherheitsrohr D und ein Rohr e zur Abführung der uncondensirten Gase. Diese, welche jetzt schon größtentheils vom Wasser befreit sind, gelangen nun in die vier gußeisernen Röhren $E E' E'' E'''$, welche, durch die Röhren $f f' f''$ abwechselnd oben und unten verbunden sind; sie sind an beiden Enden offen, aber durch mit Schraubenbügeln angedrückte Platten dicht verschlossen. Aus E''' gelangt das Gas durch f''' und g in das bleierne Absorptionsgefäß G, welches in dem Kaltwasserbade F steht; auch hier ist ein Sicherheitsrohr h und ein Ablaßrohr t vorhanden. Das übrige Gas gelangt durch i in ein kleineres Absorptionsgefäß H, mit Sicherheitsrohr J, und das Rohr k führt endlich das nicht condensirbare Gas aus dem Bereiche der Fabrik heraus.

Man füllt zuerst den Kessel A' durch das Rohr q von einem höher gelegenen Absorptionsgefäße mit etwa 1000 l Gaswasser, wozu gleich eine zur Zersetzung desselben hinreichende Menge Kalkmilch durch eine besondere Oeffnung

---

[1]) Lunge, Destillation des Steinkohlentheers (1867), S. 138 ff.

gesetzt wird. Der Schieber *m* wird geöffnet, die Kühler *C* und *F* mit kaltem Wasser beschickt, die Röhren *E* bis *E'''* mit frisch ausgeglühter Holzkohle in

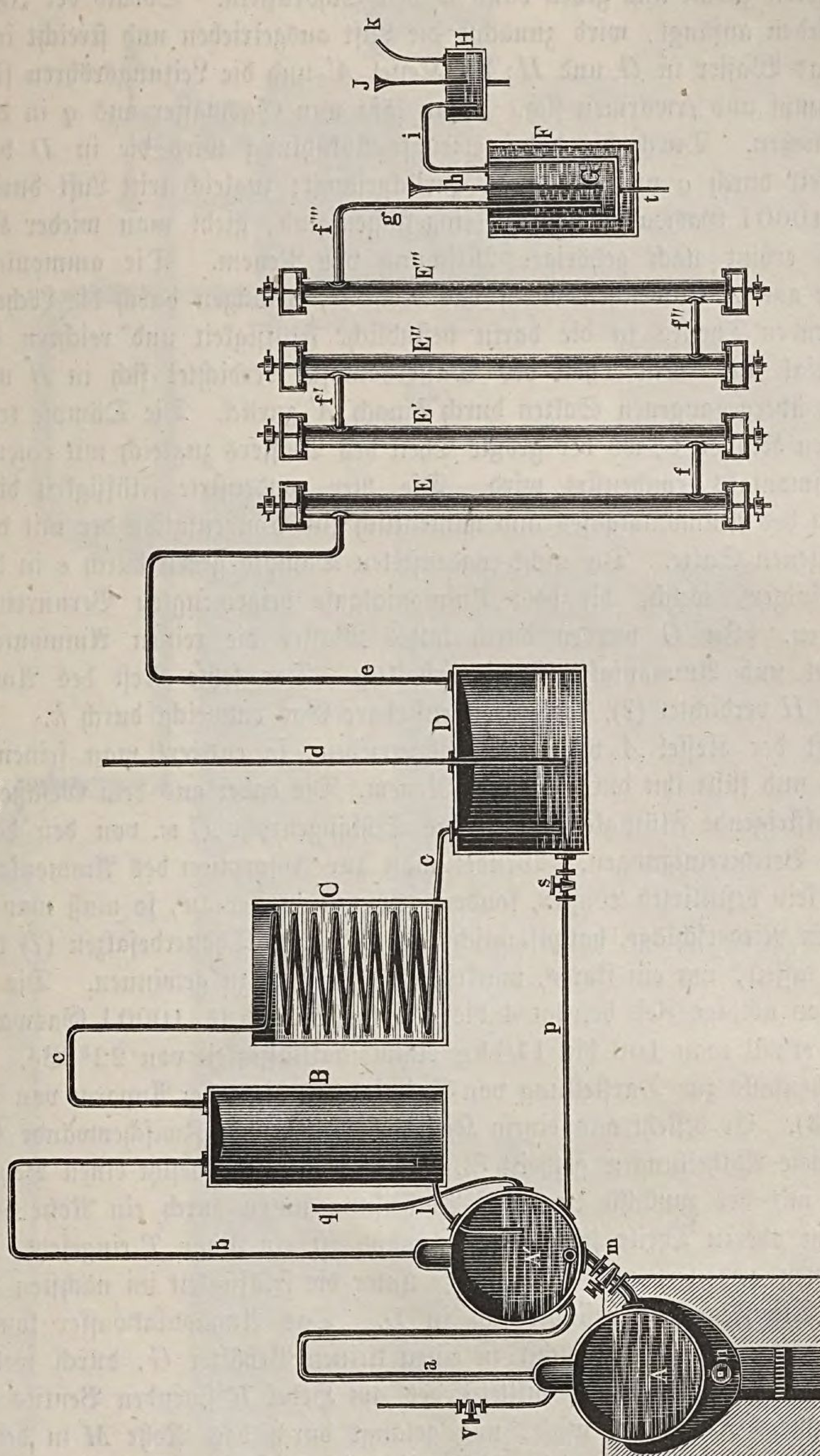


Fig. 71.

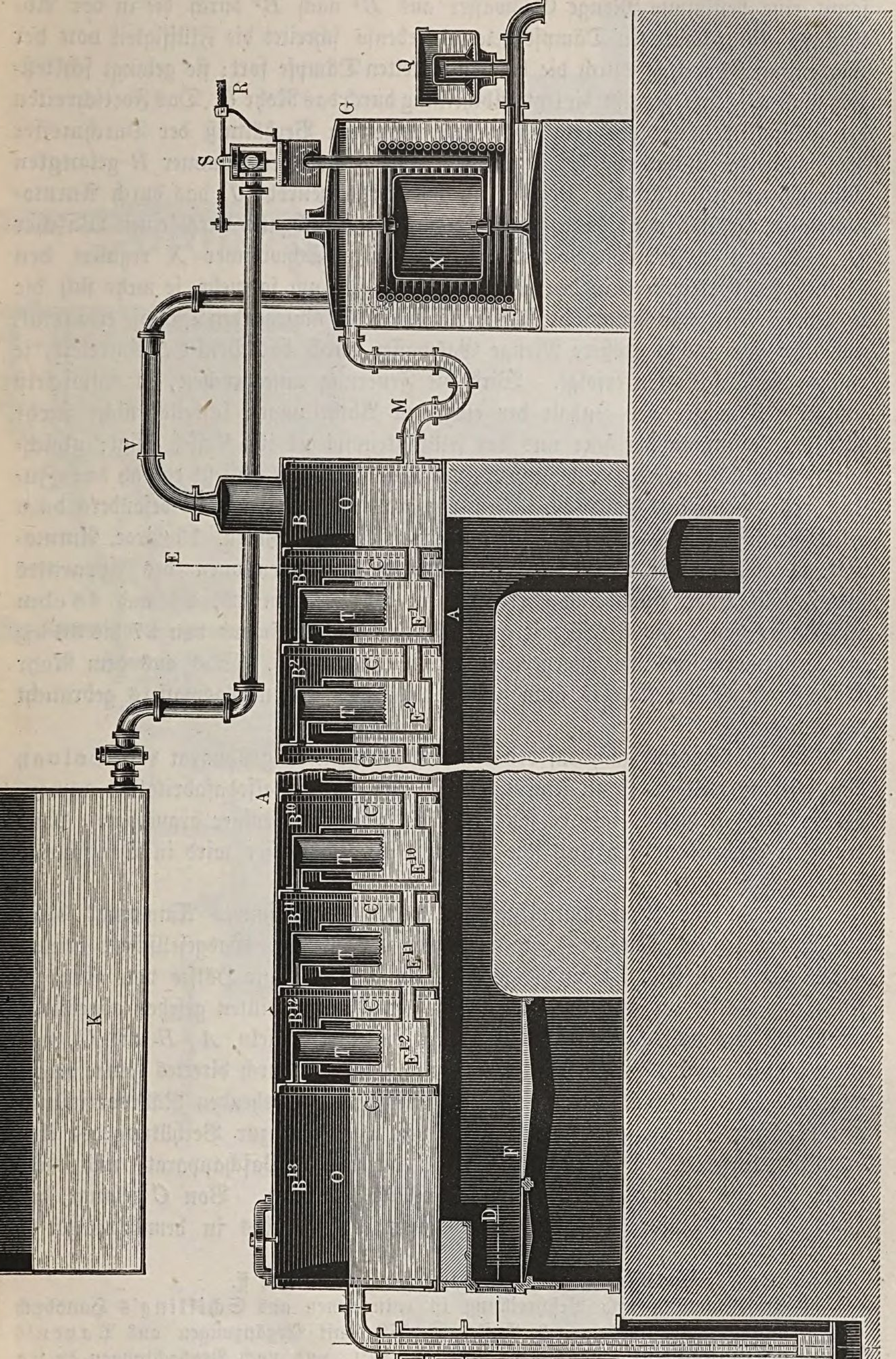
nußgroßen Stücken gefüllt und die Deckel angeschraubt. In das Gefäß *G* bringt man 60 bis 65 l Wasser, in *H* $^1/_2$ l. Sobald die mit Kalk gemischte Flüssig-

keit aus A' durch m nach A geflossen ist, schließt man m und fängt an zu heizen. Die Feuergase gehen unter einer Hälfte des Kessels hin, kehren unter der anderen zurück und gehen dann in den Schornstein. Sobald der Inhalt von A zu sieden anfängt, wird zunächst die Luft ausgetrieben und streicht in Blasen durch das Wasser in G und H; der Kessel A' und die Leitungsröhren füllen sich mit Dampf und erwärmen sich. Man läßt nun Gaswasser aus q in den Kessel A' einfließen. Durch die dabei erzeugte Abkühlung wird die in D befindliche Flüssigkeit durch c und b nach A' zurückgesaugt; zugleich tritt Luft durch d ein. Wenn 1000 l Gaswasser nach A' eingeflossen sind, giebt man wieder Kalkmilch zu und erhitzt nach gehöriger Mischung von Neuem. Die ammoniakalischen Dämpfe aus A entweichen durch das Rohr a, gelangen durch die Löcher des in A' liegenden Theiles in die darin befindliche Flüssigkeit und reichern diese mit Ammoniak an. Ein Theil des Wasserdampfes verdichtet sich in B und fließt mit den übergegangenen Salzen durch l nach A' zurück. Die Dämpfe treten aus B in den Kühler C, wo der größte Theil des Wassers zugleich mit einem Theile des Ammoniaks condensirt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit dient zum Waschen des Ammoniakgases und namentlich zur Condensation der mit demselben fortgerissenen Salze. Die nicht condensirten Dämpfe gehen durch e in die Holzkohlenreiniger, welche die dem Ammoniakgase beigemengten Verunreinigungen absorbiren. In G werden durch kaltes Wasser die reinen Ammoniakdämpfe verdichtet und Ammoniakflüssigkeit erhalten. Der letzte Rest des Ammoniaks wird in H verdichtet (?), das uncondensirbare Gas entweicht durch k.

Ist der Kessel A vollständig abgetrieben, so entleert man seinen Inhalt durch n und füllt ihn durch A' von Neuem. Die dabei aus dem Gefäße D nach A zurücksteigende Flüssigkeit befreit das Schlangenrohr C 2c. von den darin abgesetzten Verunreinigungen. Wendet man zur Absorption des Ammoniaks in G und H kein destillirtes Wasser, sondern Brunnenwasser an, so muß man die entstandenen Niederschläge, hauptsächlich aus Kalk- und Thonerdesalzen (?) bestehend, absitzen lassen, um ein klares, marktfähiges Product zu gewinnen. Die zu einer Operation nöthige Zeit beträgt 4 bis 5 Stunden. Aus 1000 l Gaswasser von 3° Bé. erhält man 100 bis 110 kg Ammoniakflüssigkeit von 22° Bé.

Ebenfalls zur Darstellung von Salmiakgeist dient der Apparat von Solvay (Fig. 73). Er besteht aus einem Kessel A, der durch Zwischenwände C in beliebig viele Abtheilungen getheilt ist. Jede Abtheilung besitzt einen Behälter E, welcher mit der zunächst liegenden Abtheilung unten durch ein Rohr verbunden ist. Am oberen Theile jeder Zwischenwand ist ein Rohr T eingesetzt, das sich nach unten erweitert und die Dämpfe unter die Flüssigkeit im nächsten Behälter leitet. Die Feuerung befindet sich in D. Das Ammoniakwasser kommt aus dem Behälter K, geht zunächst in einen kleinen Behälter G, durch welchen der Zufluß in den Vorwärmer mittelst des am Hebel R sitzenden Ventils und des Schwimmers X regulirt wird, und gelangt durch das Rohr M in den Kessel. Nehmen wir an, derselbe sei gleichmäßig bis O gefüllt. Entwickeln sich durch die Erwärmung der Flüssigkeit Dämpfe, z. B. in B^2, so treten dieselben durch T aus und nehmen eine bestimmte Menge der in dem ringförmigen Raume zwischen T und E' befindlichen Flüssigkeit mit über den Rand von E' nach B'. Es ist

Fig. 75.



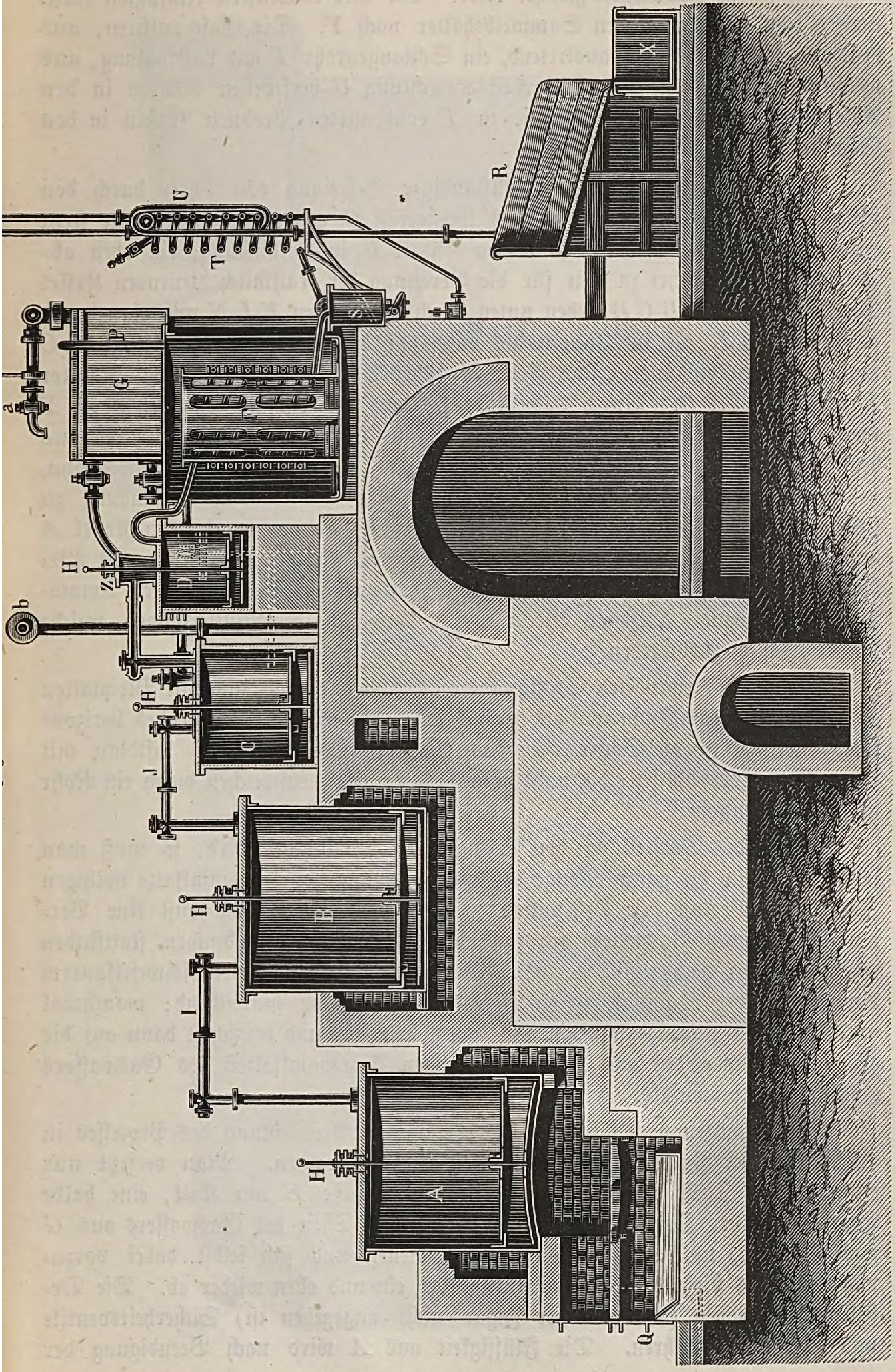
somit eine bestimmte Menge Gaswasser aus B^1 nach B^2 durch die in der Abtheilung B^2 entwickelten Dämpfe gelangt; ebenso schreitet die Flüssigkeit von der Abtheilung B^2 nach B^3 durch die hier entwickelten Dämpfe fort; sie gelangt schließlich nach B^{13} und verläßt die letzte Abtheilung durch das Rohr U. Das Fortschreiten der Flüssigkeit hängt vorzüglich von dem passenden Verhältniß der Durchmesser der Saugrohre T und der Gefäße E ab. Die in die letzte Kammer B gelangten Dämpfe treten durch das Rohr V in ein Schlangenrohr J, das durch Ammoniakwasser gekühlt wird, und werden nach dem Durchgang durch einen Wascher Q nach dem Absorptionsapparate geleitet. Der Schwimmer X regulirt den Zufluß des Gaswassers in den Kessel; er senkt sich um so mehr, je mehr sich die in dem Condensator befindliche Flüssigkeit durch die abziehenden Dämpfe erwärmt, und läßt eine um so größere Menge Gaswasser durch das Ventil S eintreten, je rascher die Destillation erfolgt. Wird die Feuerung unterbrochen, so entwickeln sich keine Dämpfe; der Inhalt der einzelnen Abtheilungen schreitet nicht mehr nach der Abflußkammer fort und der Flüssigkeitsspiegel im Kessel steigt; gleichzeitig hebt sich auch der Schwimmer, und das Ventil S schließt endlich den Zufluß des Gaswassers ganz ab. Der Apparat von Solvay ist besonders dazu bestimmt, schwache Ammoniakwässer auf einen Gehalt von ca. 15 Proc. Ammoniak zu concentriren. Die bisher angewendeten Dimensionen des Apparates sollen nach einer Angabe von Hanrez in 24 Stunden 12, 24 und 48 cbm Gaswasser von 2 bis 3° Bé. mit einem Brennmaterialaufwand von 27 bis 36 kg per Cubikmeter auf die angegebene Stärke concentriren. Das aus dem Rohr U heiß abfließende Wasser kann zum Vorwärmen kalten Gaswassers gebraucht werden.

Es sei übrigens auch auf den Ammoniakentwickelungsapparat von Solvay hingewiesen, welchen er in seinem System der Ammoniaksodafabrikation anwendet [1]); doch ist dieser, wie es scheint, für Gaswasser weniger brauchbar. Auch der oben beschriebene Solvay'sche Apparat für Gaswasser wird in Deutschland wenig angewendet.

Sowohl für Ammoniakflüssigkeit als für schwefelsaures Ammoniak dient der Apparat von Mallet [2]), welcher von der Pariser Gasgesellschaft benutzt wird. Er ist in Fig. 74 im Längsschnitt, in Fig. 75 zur Hälfte von oben gesehen, zur Hälfte im Horizontalschnitt, in Fig. 76 von hinten gesehen abgebildet. Er besteht aus zwei gleichen Batterien, jede von drei Kesseln, A, B und C, von etwa 50 hl Inhalt, von denen die unteren A und B durch directes Feuer erhitzt werden. Sie sind mit durch Stopfbüchsen im Deckel gehenden Rührvorrichtungen HH zur Mischung des Gaswassers mit Kalk und zur Verhütung des Anbrennens versehen. Der oberste Kessel C dient als Waschapparat, und wird durch die aus B kommenden Dämpfe zugleich erwärmt. Von C gelangt das Gas in ein 20 bis 25 m langes Schlangenrohr, welches in dem Behälter F

1) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie Bd. II, S. 652 ff.

2) Die Zeichnung und Beschreibung ist entnommen aus Schilling's Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 579, mit Ergänzungen aus Payen's Traité de Chimie industrielle, 6. Aufl. II, 979, und nach Beobachtungen zu La Villette selbst.


X
R
U
T
S
P
G
a
b
H
Z
D
C
J
B
I
A
Q

liegt und durch Gaswasser gekühlt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit fließt nach *S* und von da in den Sammelbehälter nach *Y*. Die Gase passiren, aus dem oberen Theile von *S* austretend, ein Schlangenrohr *T* mit Luftkühlung, aus welchem sie durch die mit Sicherheitsvorrichtung *U* versehenen Röhren in den Absorptionstrog *V* gelangen. Die in *T* condensirten Producte fließen in den Sammelbehälter *Y* zurück.


Das Gaswasser wird nach vollständiger Befreiung von Theer durch den Hahn *a* aus einem Reservoir in das Meßgefäß *G* geleitet. Das letztere steht durch einen Hahn am Boden mit dem Kühler *F* in Verbindung; ein oben abzweigendes Rohr führt zu dem für die Bereitung der Kalkmilch dienenden Kessel *E*. Die Kessel *A B C D* stehen unten durch die Röhren *K L N* und oben durch die Röhren *I J*, die im Innern bis nahe auf den Boden der Kessel *B* und *C* reichen, in Verbindung. Das Rohr *M* führt die Kalkmilch aus dem Behälter *E* in den Kessel *B*. Durch das Rohr *O* kann der Inhalt des Behälters *Y* nach dem Kessel *D* entleert werden. Das Rohr *P* dient zur Ableitung der aus dem Kühler *F* sich entwickelnden Dämpfe nach *G*. *Z* ist ein Dreiweghahn, welcher die nach *D* zusammenlaufenden Röhren abwechselnd in Verbindung zu setzen gestattet. In *Q* befindet sich die Feuerung, welche zunächst den Kessel *A* umspült und dann unter *B* durchgeht. *R R* sind Holzgestelle, welche mit Blei beschlagen sind und zum Abtropfen der Säure von den ausgeschiedenen Ammoniaksalzen dienen. *X* ist ein Bleikasten zur Aufnahme der Mutterlaugen, welche wieder nach *V* zurückgehen.

Die meist verwendeten Sättigungströge sind aus Holz und mit Bleiplatten ausgeschlagen; das Ammoniakgas strömt durch ein am Boden liegendes horizontales Bleirohr in die Säure oder das Wasser. Der Kasten ist luftdicht mit einem Deckel verschlossen; die nicht absorbirbaren Gase entweichen durch ein Rohr in den Schornstein.

Wenn die Darstellung von Salmiakgeist beabsichtigt wird, so muß man selbstverständlich die ganze Menge des zur Zersetzung der Ammoniaksalze nöthigen Kalkes vor Beginn der Destillation in den Kessel bringen, da sonst eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammoniakverbindungen stattfinden würde (genügt doch nicht hierzu!). Für die Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak ist ein geringerer Kalkzusatz hinreichend; manchmal unterläßt man einen Zusatz von Kalk ganz und gar und verzichtet dann auf die geringen Mengen des aus den nichtflüchtigen Ammoniaksalzen des Gaswassers erhältlichen Ammoniaks.

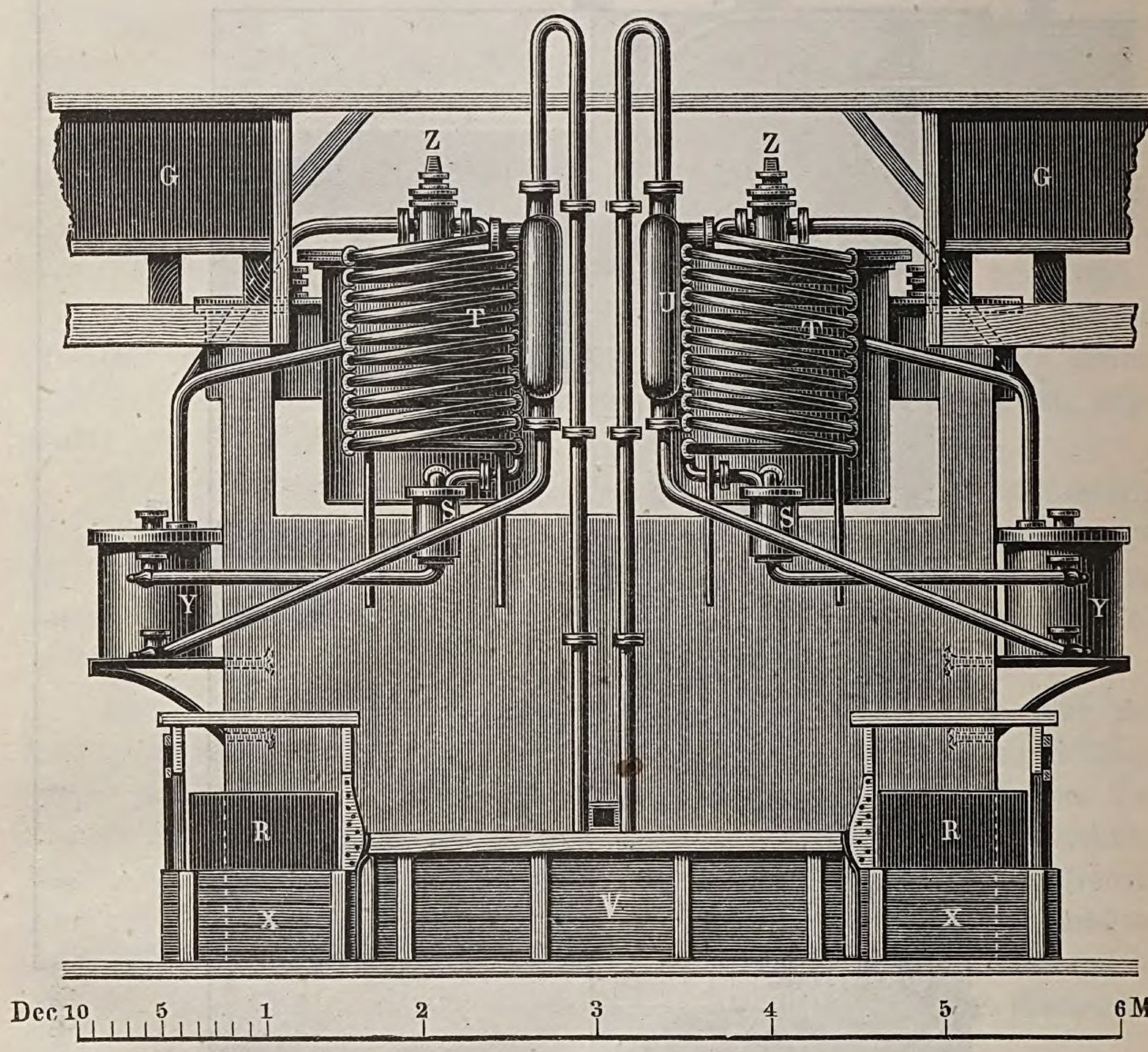
Hierzu mögen noch folgende, aus persönlicher Beobachtung des Processes in La Villette bei Paris geschöpfte Notizen gegeben werden. Man versetzt nur einen kleinen Theil des Gaswassers in dem Gefäße *E* mit Kalk, eine halbe Stunde vor der Operation, während der größte Theil des Gaswassers aus *G* nach *F* fließt, um dort als Kühlung zu dienen und sich selbst dabei vorzuwärmen. Es fließt dort continuirlich unten ein und oben wieder ab. Die Destillirgefäße haben (was auf der Figur nicht angegeben ist) Sicherheitsventile und Wasserstandsröhren. Die Flüssigkeit aus *A* wird nach Beendigung der

Fig. 75.



Destillation direct in den Abzugscanal gelassen. Die Schlange in *F* hat 50 mm Weite und neun Windungen. Wenn man nicht Ammoniakflüssigkeit, sondern schwefelsaures Ammoniak machen will, so fällt die Schlange *T* fort; statt derselben ist ein Cylinder von 3 m Höhe und 0,5 m Durchmesser vorhanden, in welchen das aus *S* austretende Gasrohr fast bis zum Boden eintritt. Dieser wird dadurch etwa ein Drittel voll gehalten, daß ein umgekehrt heberförmig gekrümmtes Ueberlaufrohr vorhanden ist; das Ueberfließende gelangt in dasselbe Sammelgefäß *Y*, wie das aus *S* ausfließende. Aus dem Cylinder geht das Gas durch ein mit Welter'scher Sicherheitsröhre gegen Zurücksteigen versehenes

Fig. 76.



Eisenrohr zu einem großen Bleikasten, in welchen es durch zwei bleierne, auf dem Boden liegende, mit vielen Löchern durchbohrte Röhren ausströmt. Der Kasten ist mit Schwefelsäure von 53° B.[1]) zu zwei Dritteln gefüllt

[1]) Bei dieser Stärke kann man nur dann mit continuirlichem Auskrystallisiren des Salzes arbeiten, wenn das Ammoniakgas noch etwa 80° warm nach *V* einströmt.

und mit einem dachförmigen Deckel versehen, aus welchem die entweichenden Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) durch ein hölzernes Abzugsrohr in den Schornstein abgeführt werden. Von Zeit zu Zeit wird das auskrystallisirte Ammoniumsulfat mit hölzernen Spaten ausgesoggt, auf bleiernen geneigten Bühnen abtropfen gelassen und in einer geheizten Trockenstube auf Holzgestellen oder auf durch verlorenes Feuer geheizten Eisenplatten getrocknet.

Wenn sich in dem Gefäße *Y* eine hinreichende Menge Flüssigkeit durch Condensation angesammelt hat, also etwa einmal stündlich, stellt man auf einige Minuten den Dreiweghahn *Z* so, daß das Gas nicht mehr aus *D* nach der Schlange *F*, sondern nach *Y* streicht (wie es aus Fig. 75 und 76 ersichtlich ist). Der Druck desselben treibt dann die Flüssigkeit aus *Y* durch *O* nach *D*, so daß eine Pumpe hierfür entbehrlich ist. Das Rohr *O* muß natürlich in *Y* bis fast auf den Boden reichen. Das Auslaufen des Inhalts von *A* und das Nachlaufen aus den übrigen Gefäßen *B*, *C* und *D* findet alle drei Stunden statt, wobei die Rührwerke beständig gehen.

Zu La Villette macht man täglich 10 t schwefelsaures Ammoniak in 10, und 5 t Ammoniakflüssigkeit in vier Mallet'schen Doppelapparaten. Das verwendete Gaswasser hat etwa 2,9° Bé. und giebt per Cubikmeter 7 kg Ammoniumsulfat. Es ist eine Mischung des Wassers von der Hydraulik (50 l per Tonne vergaster Kohlen) mit dem Wasser aus den Scrubbers ꝛc. Per Cubikmeter Gaswasser rechnet man 60 bis 80 l Kalk. Man rechnet, daß jede Tonne vergaste Kohlen 2,2 kg NH_3 = 8,5 kg Ammoniumsulfat liefert. Jeder Doppelapparat braucht einen Mann zur Bedienung und für zwei Feuerungen 10 hl Koke per Tag.

Ein Uebelstand des Apparates ist es, daß das Schwefelwasserstoffgas ohne Weiteres in den Kamin geht; auch ist derselbe ziemlich unnöthig complicirt.

Im Folgenden kann ich die Beschreibung der vier größten Londoner Gaswasserverarbeitungsfabriken geben, theils nach eigenen Beobachtungen (1880), theils nach mir von befreundeter Seite zugestellten, durchaus zuverlässigen Notizen (sämmtlich unpublicirt). Diese Beschreibungen sind zum Theil namentlich auch dadurch interessant, daß man aus ihnen sieht, auf welchem Wege die Frage der Unschädlichmachung des Schwefelwasserstoffgases in die Hand genommen ist.

Fig. 77 (a. f. S.) zeigt die zu Old Ford Road fungirenden Apparate, mit welchen täglich 100 000 Gallonen = 454 cbm Gaswasser, d. i. das Product von jährlich 600 000 t Kohlen, verarbeitet werden.

Das Gaswasser kommt in Canalbooten *A* an und wird aus diesen in einen unmittelbar am Wasser stehenden Klärbottich *B* durch die Pumpe *a* gepumpt. In *B* bleibt es 24 Stunden in Ruhe, wobei sich der Theer unten absetzt und durch einen Hahn im Boden abgelassen wird. Das Wasser wird durch die Dampfpumpe *b* in die Coffey-Blase (vgl. unten) *C* von 9 m Höhe, 3,6 m Länge


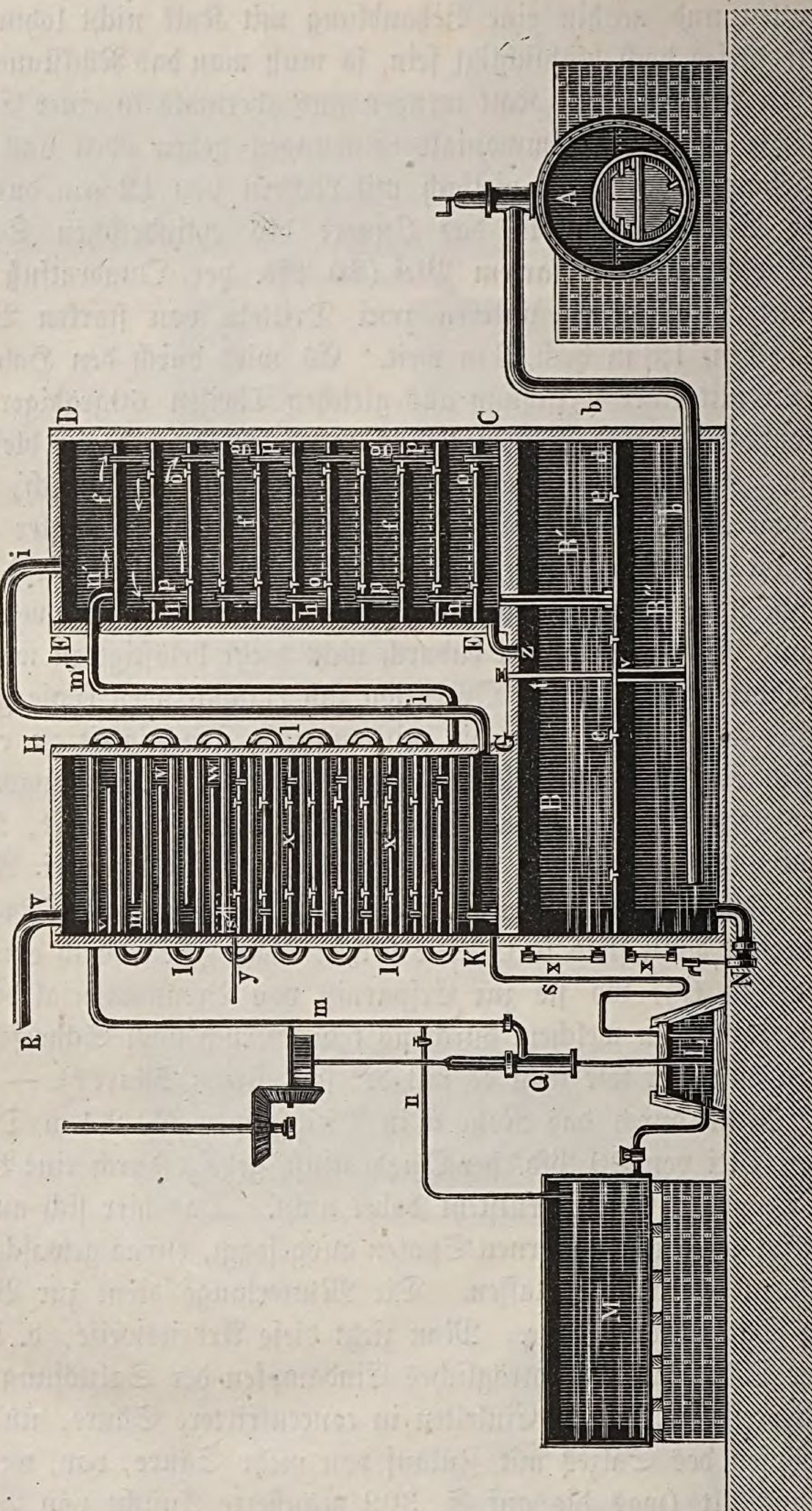
Fig. 77.

und 1,5 m Breite gepumpt, in welche unten fünf Dampfröhren (mit Dampf von 2 At.) münden. Hier vollzieht sich die Trennung der flüchtigen Ammoniakverbindungen von dem Wasser und den nicht flüchtigen Salzen, welche man mit denselben gewöhnlich in den Canal laufen läßt, weil sie nur 3,5 Proc. des Ammoniaks enthalten und mithin eine Behandlung mit Kalk nicht lohnend machen sollen. (Sollte dieses doch beabsichtigt sein, so muß man das Rückstandswasser in einem besonderen Apparate mit Kalk mengen und abermals in einer Coffey-Blase destilliren.) Die flüchtigen Ammoniakverbindungen gehen oben aus der Blase heraus und gelangen durch ein vielfach mit Löchern von 12 mm durchlöchertes, 62 mm weites Schlangenrohr in das Innere des cylindrischen Saturationsgefäßes *D*. Dieses ist aus starkem Blei (20 Pfd. per Quadratfuß = 98 kg per Quadratmeter), in seinen unteren zwei Dritteln von starken Bohlen und Eisenreifen umgeben, 1,8 m hoch, 3 m weit. Es wird durch den Hahntrichter *d* zu zwei Dritteln mit einer Mischung aus gleichen Theilen 60grädiger Schwefelsäure (aus Rohschwefel) und Wasser gefüllt, welche so lange darin bleibt, bis sie fast vollständig gesättigt ist. Man verdünnt die Säure absichtlich, damit das Salz nicht schon in dem Saturator krystallisirt. Nach beendigter Sättigung (wobei jedoch die Flüssigkeit noch ganz wenig sauer gehalten wird) bläst man noch $^1/_4$ Stunde lang Dampf durch die Flüssigkeit, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und beim Eindampfen dadurch nicht mehr belästigt zu werden. Die hierbei und während der ganzen Operation sich entwickelnden Gase gehen zuerst durch den Luftcondensator *E*, um die mitkommende Feuchtigkeit zu condensiren, und dann durch ein 175 mm weites Eisenrohr in den Verbrennungsapparat *F*. Dies ist eine viereckige Kammer aus Mauerwerk, etwa 1,5 m breit, 2,4 m lang und 1,2 m hoch, lose gefüllt mit feuerfesten Steinen, welche bei Anfang der Operation rothglühend gemacht werden. Hier entzündet sich das Schwefelwasserstoffgas und brennt dann stets fort. Die heißen Gase gehen durch einen Dampfkessel (angedeutet in *G*), wo sie zur Ersparniß von Brennmaterial dienen, und dann in einen Kamin, in welchem durchaus kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu spüren ist (aber wie steht es mit der schwefligen Säure?). — Die Salzlösung aus *D* fließt durch das Rohr *d* in Bleipfannen *G*, 2,4 m Durchmesser, 0,6 m tief, aus Blei von 20 Pfd. per Quadratfuß, geheizt durch eine Bleischlange mit 2 Atm. Dampf. Geruch entsteht dabei nicht. Das hier sich ausscheidende Ammoniumsulfat wird mit hölzernen Spaten ausgesoggt, etwas gewaschen und auf hölzernen Bühnen abtropfen gelassen. Die Mutterlauge dient zur Verdünnung der Säure im Saturationsgefäße. Man zieht diese Arbeitsweise, d. i. Sättigen mit verdünnter Säure und nachträgliches Eindampfen der Salzlösung, dem continuirlichen Processe, d. i. dem Einleiten in concentrirtere Säure, und fortwährendes Ausschöpfen des Salzes mit Zulauf von mehr Säure, vor, weil das Resultat besser ausfällt (was die auf S. 302 geäußerte Ansicht von W. Smith bestätigt).

Coffey's Blase (Coffey still), welche in England sehr viel für fractionirte Destillationen aller Art angewendet wird, ist natürlich auch eine Anwendung des gewöhnlichen Dephlegmationsprincips, aber in eigenthümlicher Weise. Fig. 78 (a. f. S.) stellt eine solche Blase dar, wie sie für Spiritusrectification dient; die

für Ammoniak bestimmten unterscheiden sich davon wesentlich nur dadurch, daß hier statt Kupfer durchgängig Blei verwendet ist. Sie besteht aus einem oblongen

Fig. 78.

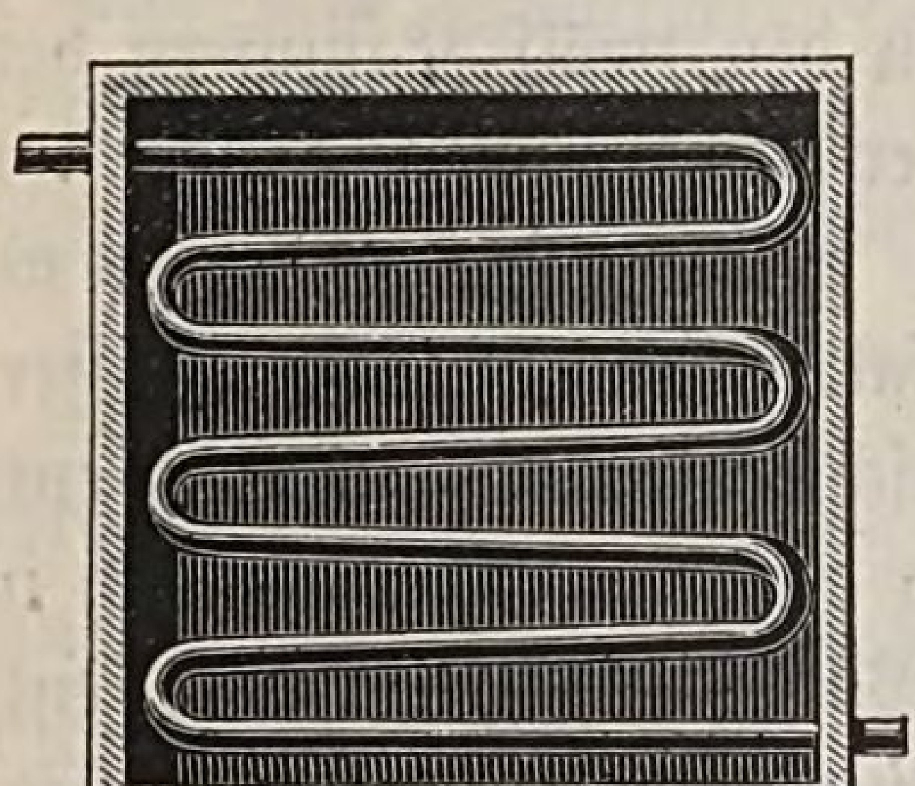


Gefäße *B* und zwei darüber stehenden Colonnen *CDEF* und *GHIK*. Die erstere heißt der Analysator, die zweite der Rectificator. Das Ganze ist aus 15 cm starkem Holze mit innerer Bleifütterung gemacht und erleidet daher nur

sehr unbedeutenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung. Das Gefäß B ist durch die horizontale metallene Scheidewand cd in zwei Kammern $B' B''$ getheilt. Diese Scheidewand enthält zahlreiche Löcher zum Durchlassen des Dampfes und außerdem verschiedene sich nach oben öffnende Ventile $e e e e$, für den Fall, daß zu viel Dampf entwickelt wird, um durch die Löcher entweichen zu können; auch reicht von der Scheidewand das unten hydraulich abgeschlossene Rohr $V V$ bis beinahe auf den Boden von B'' und kann durch die oben durch eine Stopfbüchse gehende Stange t mit einem Ventile am oberen Ende verschlossen werden. $x x$ sind Wasserstandsgläser für B' und B''. Der Analysator $CDEF$ ist durch die eisenblechenen Scheidewände gh in 12 Kammern fff getheilt. Auch diese Scheidewände enthalten zahlreiche Löcher und sich nach oben öffnende Ventile oo; jede derselben enthält auch ein Ueberlaufrohr p, welches 25 mm über die Platte hervorragt, so daß eine Flüssigkeitsschicht von entsprechender Höhe auf der Platte stehen bleibt; unten auf der nächsten Platte tauchen diese Röhren in seichte Wasserverschlüsse, so daß kein Dampf durch sie entweichen kann. Diese Ueberlaufröhren sind abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten angebracht.

Die Colonne $GHIK$, der Rectificator, ist in ähnlicher Weise in 15 Kammern getheilt. Die unteren zehn derselben, kk, sind ganz wie diejenigen des Analysators durch Scheidewände mit Löchern, Ventilen und Ueberlaufröhrchen getrennt. Ueber der obersten befindet sich eine massive Metallscheidewand mit nur einem großen Loche w zum Durchlassen der Dämpfe und der Ueberlaufröhre s'. w ist mit einem aufrechten Rande umgeben, welcher das Zurücklaufen der höchst rectificirten Flüssigkeit verhindert. Unter s' befindet sich ein Wasserverschluß von erheblich größerer Tiefe als die anderen, aus welchem das Rohr y die condensirte, aber noch heiße, höchst rectificirte Flüssigkeit in eine Kühlschlange abführt[1]). Die obersten fünf Kammern vv sind nur durch massive Metallscheidewände getrennt, mit je einem großen Loche an abwechselnden Seiten, durch welches die Dämpfe aufwärts und die Flüssigkeit abwärts gehen; sie haben nur den Zweck, die Dämpfe zum Zickzacklaufe um das Schlangenrohr mm zu zwingen und dadurch besser zu kühlen. Dieses Rohr läuft in allen 15 Kammern in mehreren Windungen hin und her, wie es Fig. 79 im Grundrisse zeigt; die Bogenstücke ll stellen die Verbindung zwischen den Rohrstücken je zweier Kammern her, so daß von der Pumpe Q an eine continuirliche Rohrlänge mm nach oben, durch alle Kammern des Rectificators von oben nach unten, dann wieder außen von unten nach oben sich erstreckt und endlich bei n' oben im Analysator aufhört. M ist das Vorrathsgefäß für die zu destillirende Flüssigkeit, L der Brunnen für die Pumpe Q, welche continuirlich arbeitet und etwas mehr liefert, als nothwendig ist, um den Apparat im Gange

Fig. 79.



1) Dies kann bei Ammoniakwasser wegfallen, außer wenn man Ammoniakflüssigkeit im Apparate selbst bereiten will.

zu halten; das Ueberschüssige läßt man durch das mit Hahn versehene Rohr *n* nach *M* zurücklaufen und kann hierdurch die Operation genau reguliren. Die nöthige Wärme wird durch den Dampfkessel *A* geliefert; das von diesem ausgehende Dampfrohr *bb* vertheilt sich in dem Recipienten *B''* in verschiedene durchlöcherte Zweigröhren, welche in der Zeichnung nicht sichtbar sind.

Beim Anfange einer Operation setzt man die Pumpe *Q* in Bewegung, bis alle Windungen von *mm* gefüllt sind und das Gaswasser aus *n'* auszulaufen anfängt. Dann stellt man die Pumpe still und läßt Dampf durch *bb* ausströmen. Dieser geht durch die Kammern *B' B''*, dann durch das Rohr *z* in den Analysator, und oben aus diesem durch *i* heraus, um unten in den Rectificator bei *G* einzutreten. Hier steigt er wieder durch die Kammern *kk* auf, um die Zickzackröhren herum, und erhitzt das Gaswasser in denselben. Wenn der Aufseher durch Befühlen der Bogenröhren *ll* merkt, daß etwas über die Hälfte der zweiten Colonne warm geworden ist, so setzt er die Pumpe wieder in Gang. Das Gaswasser strömt nun fast siedend heiß aus *n'* in den Analysator und fließt in diesem von Kammer zu Kammer durch die Ueberlaufröhren *pp* abwärts, wie es in den obersten Kammern durch Pfeile angegeben ist. Sie kann nicht durch die Löcher in den Scheidewänden *gh* fließen, weil die Zahl und Weite derselben so regulirt ist, daß sie eben nur zur Passage des unter einem gewissen Drucke stehenden Dampfes von unten nach oben hinreichen. Dieser bläst daher in jeder Kammer zahlreiche Strahlen durch eine dünne Schicht der Flüssigkeit hindurch und treibt aus ihr die flüchtigen Ammoniaksalze so vollständig aus, daß, wenn sie in *B* ankommt, keine Spur davon mehr vorhanden ist. Wenn man sich durch das Wasserstandsglas *x* überzeugt, daß *B'* beinahe voll ist, öffnet man das Ventil bei *t*, und läßt den Inhalt von *B'* nach *B''* gehen. Wenn auch dieses voll ist, entleert man seinen Inhalt durch den Bodenhahn *N*, läßt den Inhalt von *B'* wieder nach *B''* fließen und arbeitet so continuirlich fort, so lange noch Gaswasser zur Destillation vorhanden ist. Das heiße aus *B''* ablaufende Phlegma dient noch zur Vorwärmung des Speisewassers für den Dampfkessel *A*.

Wir haben also gesehen, wie das Wasser unten ankommt, alles flüchtigen Ammoniaks beraubt. Der Dampf seinerseits nimmt in den zwölf Kammern des Analysators eine Menge von Ammoniak mit, indem er sich theilweise condensirt. Das Gemenge geht nun durch *i* in den Rectificator, umspült die Röhre *mm*, erhitzt deren Inhalt und verliert dabei durch Condensation immer mehr Wasser, welches sich siedend heiß auf den Zwischenwänden niederschlägt. Was durch *w* entweicht, ist schon fast ganz wasserfreies Ammoniak, und dieses, nachdem es sich in den Kammern *vv* noch mehr gekühlt und das letzte Wasser abgegeben hat, entweicht durch *R* in den Saturator (*D*, Fig. 77). Wenn man Ammoniakflüssigkeit machen will, also eine mit Kalk versetzte Flüssigkeit verarbeitet, so bläst man weniger Dampf ein, wobei die Abtheilungen *vv* auf gewöhnliche Temperatur kommen, und kann dann aus der Röhre *y*, am besten noch mit Einschaltung eines Kühlrohres, beliebig starke Flüssigkeit erhalten. Das sich in dem Rectificator weiter unten condensirende Wasser enthält noch etwas Ammoniak und läuft

daher durch das Rohr *s* nach *L* zurück, um wieder durch *Q* aufgepumpt zu werden.

Die Operation wird ganz einfach durch Beobachtung des Thermometers *m'* regulirt, welches zeigt, wie heiß das Gaswasser aus *n'* ausfließt. Wenn es zu heiß ist, pumpt man mehr, im umgekehrten Falle weniger, was durch Stellung des Ueberlaufhahns von *n* im Augenblick bewirkt wirkt.

Natürlich kann man, je nach dem Umfange der Fabrikation, mehr oder weniger große und hohe Coffey-stills anwenden und muß die Zahl der Dampfröhren, sowie die der Kammern, dem entsprechend anordnen. Unter 10 000 Gallonen = 45 cbm Ammoniakwasser pro 24 Stunden sollen sich Coffey-stills nicht rentiren.

Die Arbeit in der Fabrik zu Hyde ist ganz ähnlich der vorigen. Man verwendet hier bedeutend stärkeres Gaswasser, nämlich $7\frac{1}{2}^0$ Tw. = 1,037 specifisches Gewicht. Die Lauge des Ammoniumsulfats wird auf 52^0 Tw. = 1,26 specifisches Gewicht eingedampft. (Dies ist auch sonst die dafür gebräuchliche Stärke.) Die Coffey-stills sind hier 5,4 bis 7,5 m hoch, 1,8 bis 3 m lang und 0,3 bis 0,6 m breit, mit 20 bis 30 Scheidewänden, je 75 mm von einander entfernt; oben bleibt ein Raum von 15 cm, unten ein solcher von 60 cm (anstatt des Recipienten *B* in Fig. 78). Man wendet Dampf von 1,3 bis 2 Atm. Ueberdruck an.

Zu Silvertown destillirt man das Gaswasser in Walzenkesseln *A* (Fig. 80 a. f. S.) von 10 000 Gall. Inhalt, chargirt mit 7000 Gall., mit Hülfe von einigermaßen überhitztem Dampf in einer geschlossenen Schlange. Man zieht hier Flüssigkeit von mindestens 10 Unzen = 1,025 specif. Gew. vor, weil man, trotzdem man ohne Kalkzusatz arbeitet, stets nur 1 Unze pro Gallone verliert, also z. B. aus einer 12 Unzen Flüssigkeit Sulfat = 11 Unzen, aus einer 16 Unzen Flüssigkeit Sulfat = 15 Unzen bekommt (?). Das Gas strömt durch eine Bleischlange *a* mit Löchern von 6 mm Oeffnung (15 cm von einander entfernt) in den Saturator *B* aus Blei, mit Bekleidung von Bohlen und Eisenreifen (vgl. S. 315). Dieser wird mit Schwefelsäure von 1,235 specif. Gew. aus dem Reservoir *C* gefüllt, welches durch eine Luftdruckpumpe [1]) gespeist wird. Die aus dem Saturator entweichenden Dämpfe und Gase gehen durch das 200 mm weite Rohr *b* in das geschlossene Gefäß *D*, in welchem sie in der Schlange *c* herumgeführt werden; das sich tropfbar Condensirende läuft bei *d* ab. *D* ist mit Gaswasser gefüllt, welches dabei vorgewärmt wird und dann zur Speisung von *A* dient. Die Gase gehen aus diesem Gefäße wieder heraus, werden noch weiter durch Luft gekühlt, indem sie in einer 100 m langen Rohrleitung *e* um das Fabrikgebäude herumgeführt werden, so daß sich fast alles Wasser tropfbar verdichtet, und dann zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in den Ofen *E* geführt, wo ein Feuer von Kohlenabfall unterhalten wird. Bei *f* strömt zugleich Luft ein, und die Verbrennung wird noch mehr gefördert da-

---

1) Vgl. Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, 370 ff.

durch, daß die Gase unter dem glühenden Gewölbe *g* hinstreichen müssen. Die schweflige Säure geht in die Luft.

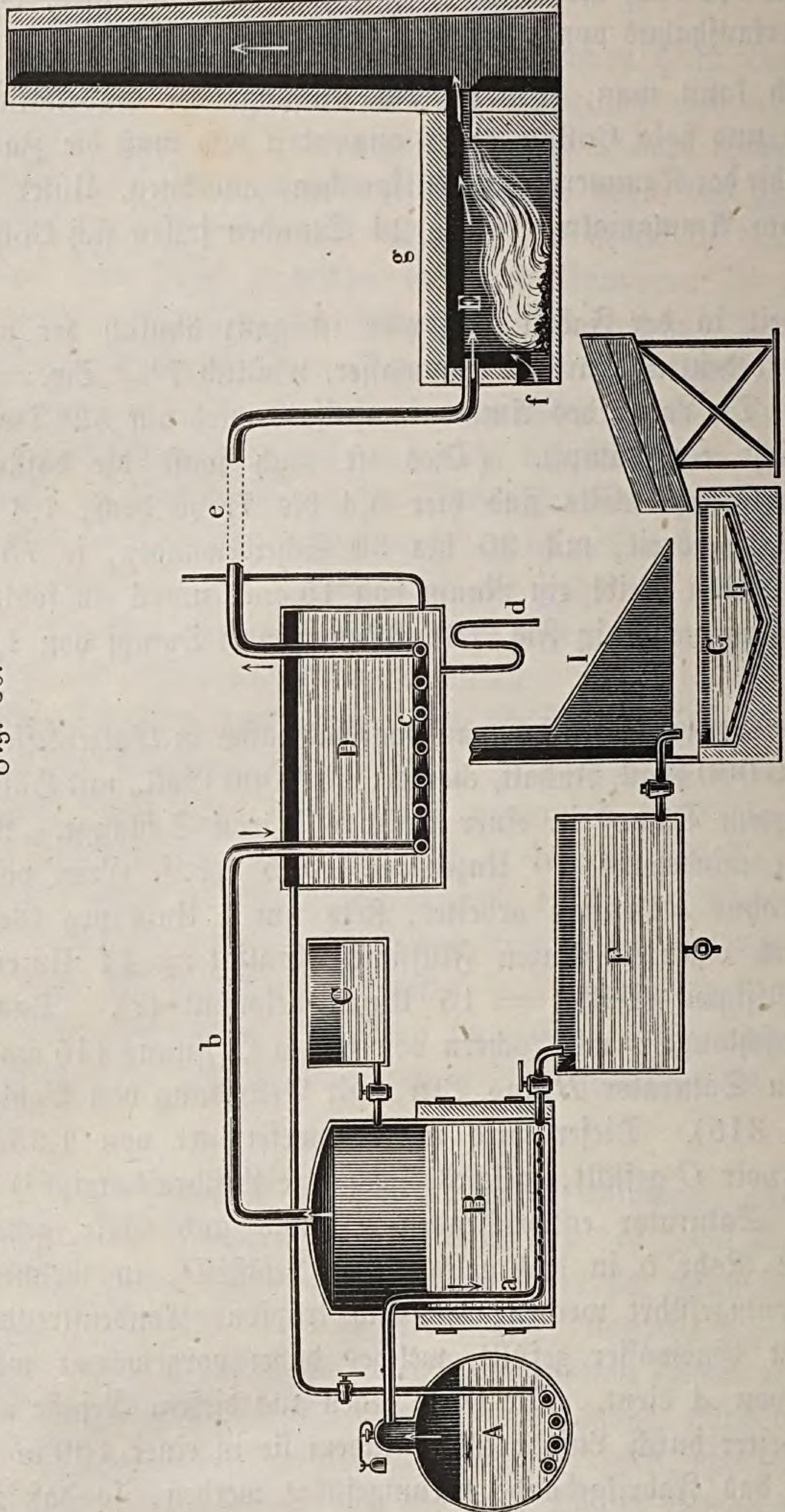


Fig. 80.

Die Lauge von Ammoniumsulfat aus *B* fließt in den Klärkasten *F* (2,7 × 2,7 × 0,6 m), aus diesem durch einen 10 cm vom Boden entfernten Hahn in die Verdampfpfanne *G* (6 m lang, 1,5 m breit, 0,6 m tief, wovon die

Hälfte auf den conischen Theil kommt). Die Heizung erfolgt durch die Dampfschlange *h*; die Dämpfe gehen durch den Schwadenfang *I* fort [1]).

Die Einrichtungen der großen Fabrik in Beckton unterscheiden sich von den eben beschriebenen nicht nur in den Einzelnheiten der Construction, sondern auch dadurch, daß hier auf die Destillation mit Kalk nicht Verzicht geleistet und daß die Saturation mit Säure in continuirlichem Processe und ohne Eindampfen der Laugen vorgenommen wird. Fig. 81 (a. f. S.) giebt eine Skizze des Apparates. Das Gaswasser wird bei *a* in einen Thurm *B* gepumpt, den es in vielen Röhren von unten nach oben durchströmt, während in dem leeren Raume des Thurmes die heißen Gase des Saturators *A* aufsteigen und das Gaswasser dadurch vorwärmen. Letzteres gelangt oben in den viereckigen Eisenthurm *C*, 1 m × 1 m × 6 m, welcher mit Retortengraphit gefüllt ist. In diesem fließt das Gaswasser herab, während Dampf durch das Rohr *a'* einströmt und die flüchtigen Ammoniakverbindungen austreibt, welche in dem Rohre *b* entweichen. Das Wasser gelangt unten bei *D* in einen kleinen als Reservoir dienenden Kessel und aus diesem nach Bedarf in den liegenden Walzenkessel *E*, in dem es mit Kalk vermischt wird; der durch ein vielfach durchlöchertes Rohr einströmende Dampf besorgt das Umrühren und zugleich die Destillation. Die Dämpfe entweichen durch *b'* und vereinigen sich mit denen in *b*, um in den Saturator *A* zu gehen. Dieser ist ein großes Bleigefäß, in welches bei *c* fortwährend ein dünner Strahl von 60grädiger Schwefelsäure einfließt. An dieses stößt der oben offene Kasten *d*; die Trennungswand zwischen diesem und *A* geht nicht bis zum Boden, ist aber stets durch Flüssigkeit abgesperrt, so daß hier kein Gas entweichen kann. Bei der Concentration dieser Säure scheidet sich das entstehende schwefelsaure Ammoniak in fester Form aus, wird auf dem schiefen Boden von *A* nach *d* herausgezogen, mit gelochten Schaufeln ausgesoggt und auf den Holzbühnen *e* abtropfen gelassen; die Mutterlauge fließt stets nach *A* zurück und das hinreichend abgetropfte Salz wird sofort in den Handel gebracht. Die heißen und sehr wasserreichen Gase und Dämpfe, welche aus *A* entweichen, gehen zuerst durch *f* nach *B*, um das Ammoniakwasser vorzuwärmen (s. oben), dann durch *g* in ein Waschgefäß *F*, wo sie durch ein Körting'sches Gebläse *h* unter Wasser durchgepreßt und dadurch etwas gewaschen und gekühlt werden. Die vollständige Kühlung und Condensation des Wasserdampfes (welcher sonst die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs beeinträchtigen würde) erfolgt in den Thürmen *G G G*, welche von zahlreichen durch und durch gehenden Röhren durchbrochen sind, so daß sehr ausgiebige Luftkühlung stattfindet, und unten Flüssigkeit abläuft. Im Sommer wird außerdem noch durch Berieselung der Thürme mit kaltem Wasser durch die Röhren *kk* für weitere Abkühlung gesorgt. Das kühle und trockene Gas geht nun durch *i* nach dem Verbrennungsofen *H*, wo es durch ein Kokesfeuer mit Luftzutritt, ganz wie im vorigen Falle, geführt wird, um den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen.

Bedeutende Verbesserungen verdankt die Ammoniakfabrikation H. Grüneberg

[1]) Eine genaue Zeichnung und Beschreibung der hier nur angedeuteten Dampfconcentrationspfanne findet sich in Lunge's Sodaindustrie I, S. 166 ff.


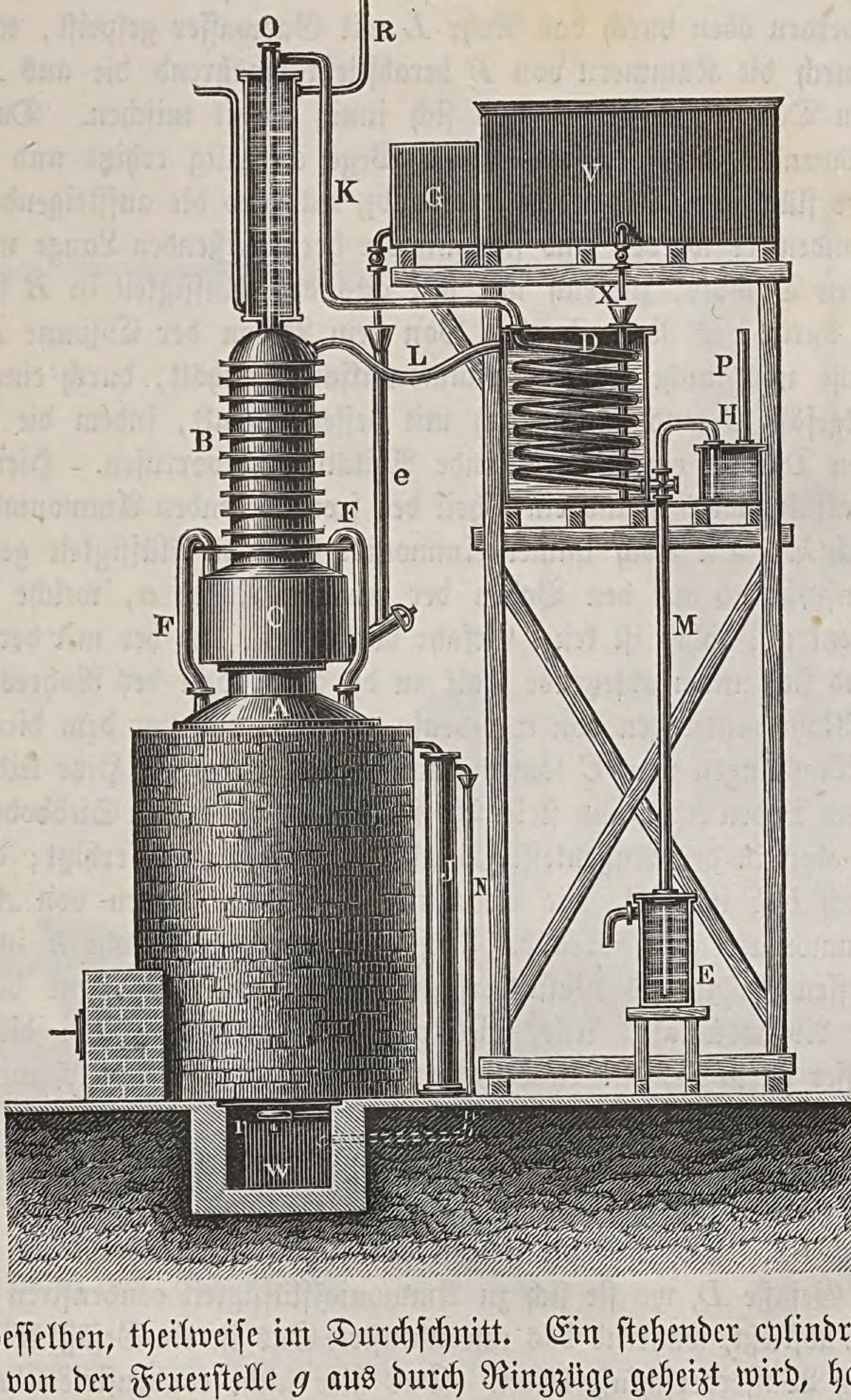


Fig. 81.

in Köln. Sein älterer Apparat [1]), aus drei über einander stehenden Kesseln bestehend, ist durch einen neueren Apparat [2]) überholt worden, und soll deshalb nur der letztere hier beschrieben werden, wie er schon in 13 Fabriken mit vollem Erfolge fungirt. Ein Hauptvortheil desselben ist der, die Anlagerung von Kalkkrusten an der Heizfläche der Kessel zu verhüten, und die Entfernung der Kalkrückstände ohne allen Zeitverlust zu gestatten. Die Figuren 82 und 83 (a. S. 325) geben

Fig. 82.



Ansichten desselben, theilweise im Durchschnitt. Ein stehender cylindrischer Kessel *A*, welcher von der Feuerstelle *g* aus durch Ringzüge geheizt wird, hat in seinem Innern ein verticales centrales Rohr *a a*, dessen unterer Theil unter den Boden von *A* und die Feuerzüge herabreicht und mittelst eines Siebbodens *d* und Ablaß-

1) D. R. P. Nr. 35, 13. Juli 1877; Chem. Industrie 1878, S. 50. 2) D. R. P. Nr. 9392; Dingl. Journ. 287, 49.

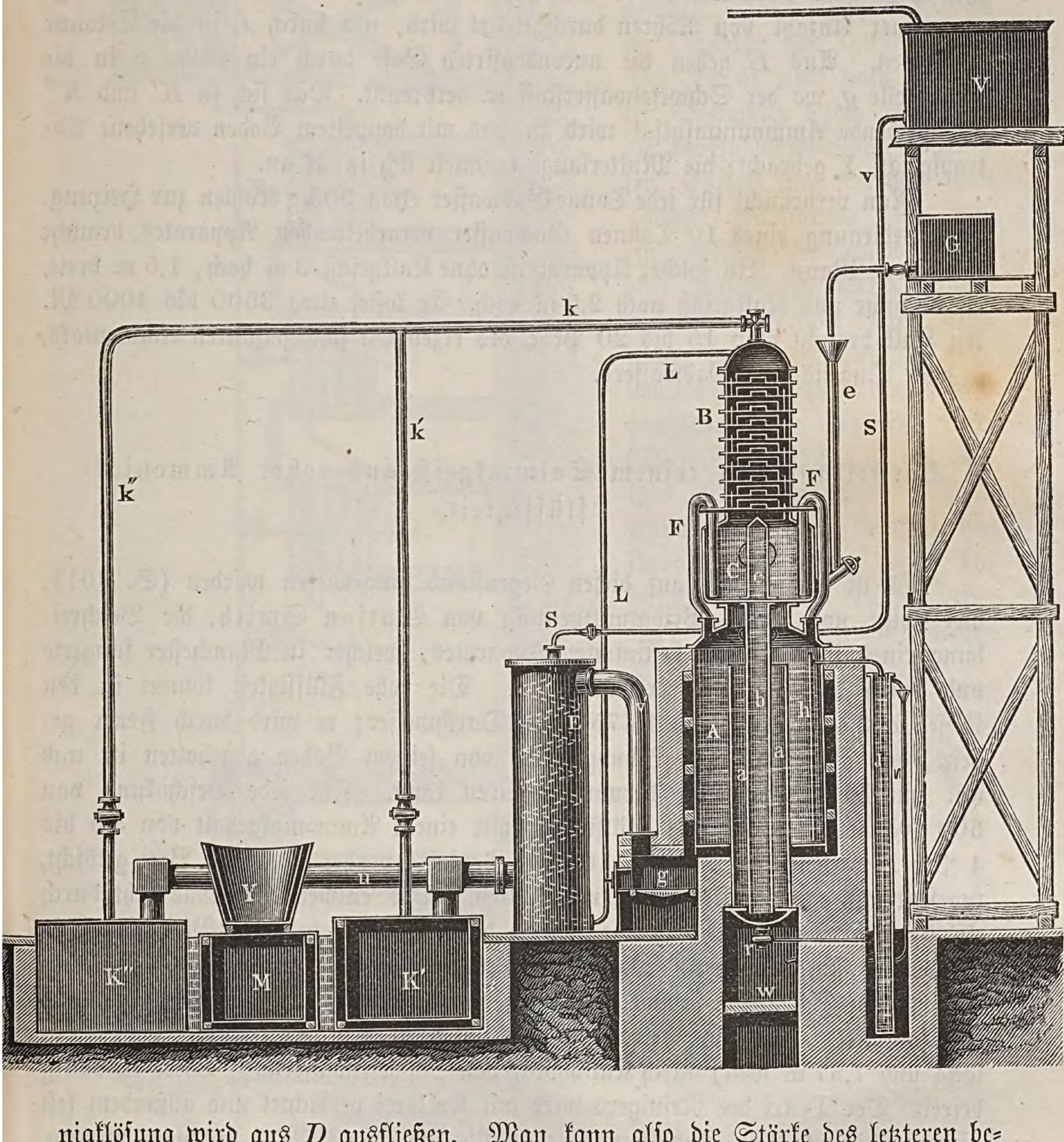
hahnes *r* verschlossen ist. Ueber dem Kessel *A* befindet sich ein Gefäß *C*, welches aus dem Reservoir *G* durch *e* mit Kalkmilch gespeist wird, und darüber eine Rectificationscolonne *B* von der bekannten, aus der Spiritusfabrikation hergenommenen Art. Die Röhren *FF* gehen von dem Deckel des Kessels *A* aus, treten in das Kalkmilchgefäß *C* ein und enden nahe über dessen Boden mit vielen kleinen Löchern. Durch sie werden die in *A* erzeugten Dämpfe in die Kalkmilch geführt, welche sie beim Durchströmen stets aufgerührt halten; sie gehen dann weiter durch eine der Kammern der Colonne *B* nach der anderen. Diese Abtheilungen werden oben durch das Rohr *L* mit Gaswasser gespeist, welches nach und nach durch die Kammern von *B* herabfließt, während die aus *A* durch *C* entweichenden Dämpfe aufsteigen und sich innig damit mischen. Dadurch wird die herabströmende Flüssigkeit auf ihrem Wege allmälig erhitzt und mehr oder weniger ihrer flüchtigen Bestandtheile beraubt, während die aufsteigenden Dämpfe theilweise condensirt werden und sich mit der herabfließenden Lauge mischen; die uncondensirten Dämpfe, zugleich mit den aus der Flüssigkeit in *B* freigewordenen, gehen durch das Rohr *k* ab. Von dem Boden der Colonne *B*. fließt die Lauge, welche noch nicht flüchtige Ammoniaksalze enthält, durch eine Oeffnung in das Kalkgefäß *C* und mischt sich mit dessen Inhalt, indem die durch *FF* einströmenden Dämpfe eine fortwährende Agitation hervorrufen. Hierbei werden die Ammoniaksalze zersetzt, und ein Theil des frei werdenden Ammoniaks geht mit durch *B* nach *k*. Die noch immer Ammoniak haltende Flüssigkeit gelangt durch das Ueberlaufrohr *cb* auf den Boden der inneren Röhre *a*, welche dem Feuer nicht ausgesetzt ist; daher ist keine Gefahr vorhanden, daß der mit der Flüssigkeit gemischte und sich unten absetzende Kalk an die Oberfläche des Rohres anbrennen könnte; die Rohrwandungen von *a*, ebenso wie die auch vor dem directen Feuer geschützten Wandungen von *C* können mithin nicht durch die Hitze leiden.

Von dem Boden von *a* aus steigt die Flüssigkeit durch den Siebboden *d* in die Höhe, fließt oben in den Außenkessel *A* über und wird dort erhitzt; die Dämpfe strömen durch *FF* nach *C*, wie erwähnt. Von dem Boden von *A* fließt die jetzt des Ammoniaks ganz beraubte Flüssigkeit durch das Rohr *h* in ein tiefes Gefäß *J*, dessen Inhalt als Wasserverschluß dient, und fließt aus diesem durch *N* in einen Abzugskanal. Alles dies geschieht continuirlich: die Speisung mit Gaswasser durch *L*, das Ueberfließen des Phlegmas durch *N*, und das Entweichen von ammoniakalischen Dämpfen durch *k*.

Um eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium (z. B. für die Ammoniaksodafabrikation) darzustellen, dient der Apparat Fig. 82. Die Dämpfe steigen durch eine Kühlröhre *O* in eine Kühlschlange im Gefäße *D*, wo sie sich zu Ammoniakflüssigkeit condensiren, welche in ein Gefäß *E* abfließt, während das uncondensirte Gas in ein Gefäß *H* geht, dessen Inhalt einen Wasserverschluß bildet. Das hier nicht condensirte Gas entweicht durch *P*. Das Gefäß *D* ist geschlossen; die darin befindliche Schlange wird durch frisches Gaswasser gekühlt, das aus dem Reservoir *V* durch das Trichterrohr *X* einfließt. Das hier warm werdende Gaswasser geht durch *L* in die Colonne *B*. Das Kühlrohr *O* dient als Regulator der Concentration. Je mehr es dadurch abgekühlt wird, daß durch *R* kaltes Wasser in den es umgeben-

den Mantel geleitet wird, desto mehr Wasserdampf wird in *O* zu flüssigem Wasser condensirt, welches in die Colonne *B* zurückfließt, und desto concentrirtere Ammo-

Fig. 83.



niaklösung wird aus *D* ausfließen. Man kann also die Stärke des letzteren beliebig reguliren.

Wenn man gleich Salmiakgeist darstellen wollte, so müßten die Dämpfe aus der Colonne in eine Reihe von mit Kalkmilch gefüllten Waschgefäßen und schließlich in ein gekühltes Absorptionsgefäß geleitet werden.

Zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak wird der Apparat Fig. 83 benutzt. Hier gehen die ammoniakalischen Dämpfe aus *k* abwechselnd durch die Röhren *k'* und *k''* zu den Schwefelsäure enthaltenden Gefäßen *K'* und *K''*. Durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure wird beden-

tende Hitze entwickelt, so daß das überschüssige Wasser verdampft (wenn die Säure nicht unter 55 bis 60° stark ist). Dieser Wasserdampf mit übelriechenden Gasen (CO_2, H_2S ꝛc.) gehen durch das weite Rohr *u* fort und in das Gefäß *E*, wo ihre Hitze zum Vorwärmen des Gaswassers dient, das bei *S* in einer Schlange oder einer Anzahl von Röhren durchgeleitet wird, um durch *L* in die Colonne zu steigen. Aus *E* gehen die uncondensirten Gase durch ein Rohr *v* in die Feuerstelle *g*, wo der Schwefelwasserstoff ꝛc. verbrennt. Das sich in K' und K'' ausscheidende Ammoniumsulfat wird in das mit doppeltem Boden versehene Abtropfgefäß *Y* gebracht; die Mutterlauge sammelt sich in *M* an.

Man verbraucht für jede Tonne Gaswasser etwa 50 kg Kohlen zur Heizung. Zur Bedienung eines 10 Tonnen Gaswasser verarbeitenden Apparates braucht man zwei Mann. Ein solcher Apparat ist ohne Kalkgefäß 3 m hoch, 1,5 m breit, die Colonne und Kalkgefäß noch 2,5 m hoch. Er kostet etwa 3500 bis 4000 M. An Kalk braucht man 15 bis 20 Proc. des erzeugten schwefelsauren Ammoniaks, je nach Qualität des Gaswassers.

Darstellung von reinem Salmiakgeist aus roher Ammoniakflüssigkeit.

Es ist schon oben auf diesen Gegenstand hingewiesen worden (S. 301); hier folgt noch, nach Privatmittheilung von Watson Smith, die Beschreibung eines speciell dazu bestimmten Apparates, welcher in Manchester fungirte und durch die Fig. 84 verdeutlicht ist. Die rohe Flüssigkeit kommt in den Kessel *a*, 2,44 m lang und 1,475 m im Durchmesser; er wird durch Feuer geheizt, das aber durch ein Schutzgewölbe von seinem Boden abgehalten ist und nur um die Seitenwände herum circuliren kann. Für jede Beschickung von 600 Gallonen (ca. 2750 l) Flüssigkeit, mit einem Ammoniakgehalt von 3,5 bis 4 Proc., werden nun 2 Ctnr. (100 kg) Aetzkalk, vorher zu dickem Brei gelöscht, zugesetzt und ein lebhaftes Feuer unterhalten. Das entweichende Gas geht durch ein 50 mm weites Rohr in die außen durch Wasser gekühlte Bleischlange *b*, in welcher sich der meiste Wasserdampf condensirt und zurückfließt. In dem absteigenden Schenkel *c* sammelt sich noch etwas Wasser, das sich in den Ballons *d* ansammelt. Das fast getrocknete Gas wird in dem Kalkreiniger *e* (1,83 m lang und 1,37 m weit) durch Kalkhydrat von Schwefelwasserstoff, Theer ꝛc. völlig befreit. Der Deckel des Reinigers wird mit Kalkbrei verdichtet und außerdem fest niedergeschraubt; sein Inhalt muß monatlich 2 bis 3 Mal erneuert werden. Von hier passirt das Gas (jetzt in einem 25 mm weiten Rohre) die kleine Waschflasche *f* und strömt dann durch Kautschukverbindungen mit Quetschhähnen nach Belieben durch am Boden liegende, durchlöcherte Ringe in eines der drei Absorptionsgefäße *ghi* aus, welche aus Eisen mit Bleifütterung bestehen und mit reinem Wasser gefüllt sind; ein Wasserstandsglas zeigt dessen Niveau an. Die Gefäße sind mit einander durch Gasröhren verbunden und haben auch jedes ein Luftloch, das aber nur bei dem jedesmal zuletzt an der Reihe befindlichen geöffnet ist. Der Inhalt von *ghi* wird abgekühlt durch Wasser, welches, aus dem Be-

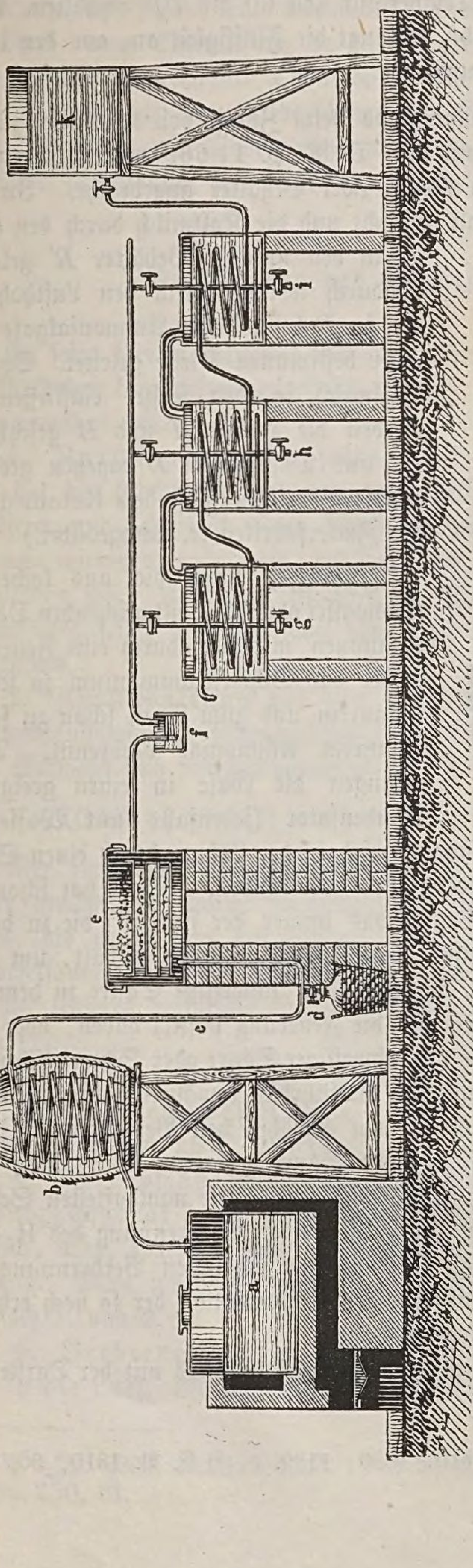


Fig. 84.

hälter *k* kommend, vermittelst Schlangen durch alle drei Gefäße durchgeleitet wird, ohne sich natürlich mit dem Inhalte zu mischen. Die Gefäße sind 1,06 m im Quadrat und 0,91 m hoch. Der Inhalt wird nach beendigter Sättigung durch Hähne in die Versendungsballons abgelassen. Es soll klar, frei von allen „öligen Substanzen“ sein und ein specifisches Gewicht von 0,905 oder wenigstens 0,914 zeigen; Schwefelwasserstoff darf selbst nicht spurenweise zugegen sein, worauf mit Bleizucker oder Nitroprussidnatrium geprüft wird. (Diese Beschreibung ist als Beispiel eines einfachen, billigen Apparates gegeben; die vielfachen Unvollkommenheiten dieses Apparates gegenüber den viel besseren, oben beschriebenen liegen auf der Hand.)

Neueste Verbesserungen in der Verarbeitung der Ammoniakflüssigkeit.

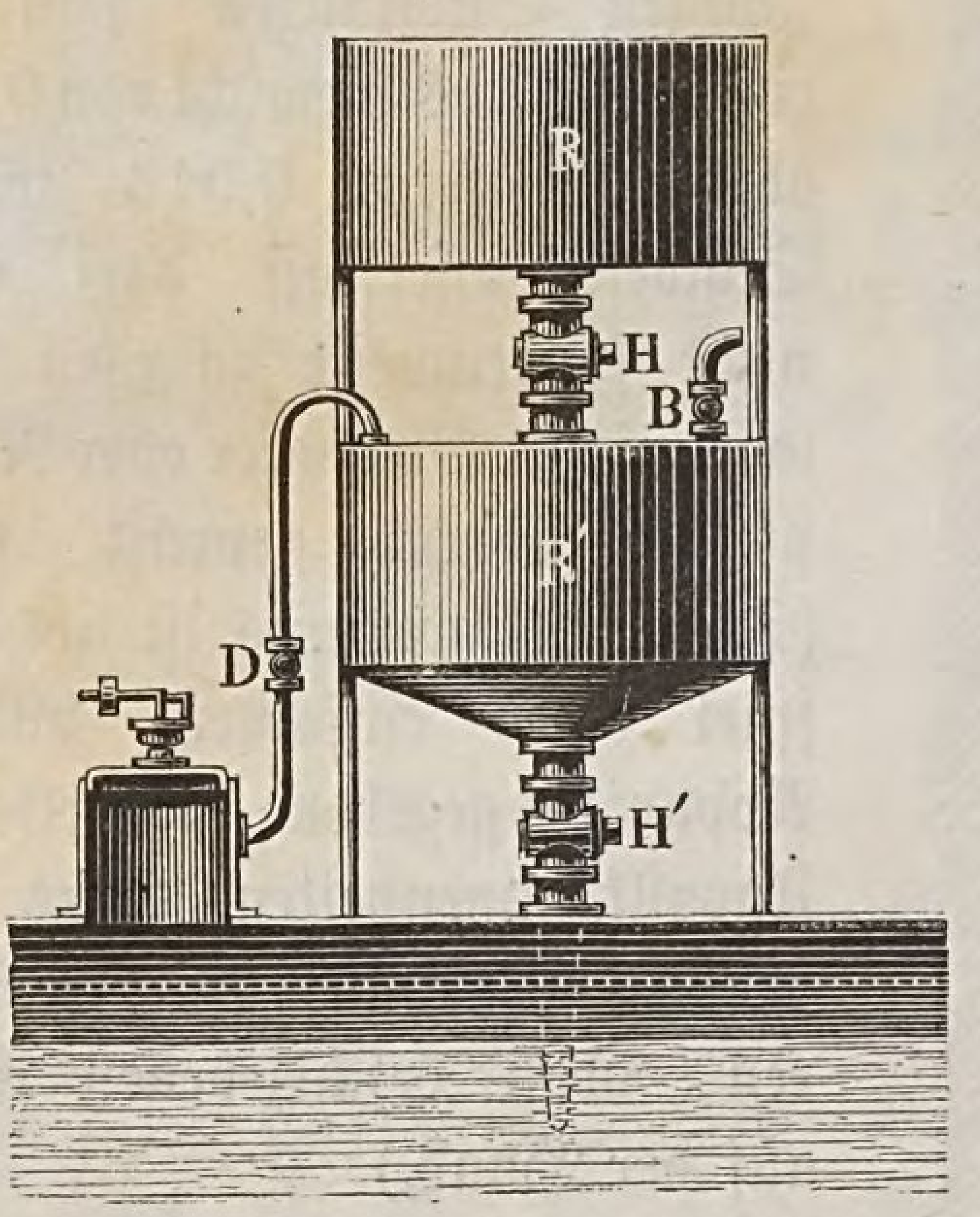
Es sollen hier namentlich die neuesten Vorschläge erwähnt werden, welche noch nicht Zeit gehabt haben, sich zu bewähren, in denen aber doch der Keim zu manchem Guten stecken mag.

Nach einem englischen Patente von Brullé und Leclerc (Nr. 1086, 13. März 1880) soll man das Gaswasser ꝛc. in dünnen Schichten über eine warme Fläche fließen lassen und dieselbe einem in entgegengesetzter Richtung kommenden Luftstrom aussetzen. Hierin ist wenig Neues und Gutes.

Nach dem französischen Patente von Rousseau[1]) soll man bei der Dephlegmirung des Ammoniakwassers eine Temperatur von 60 bis 70° einhalten. Wenn man darunter abkühlt, z. B. auf 55°, so fängt die Flüssigkeit an, aus den durchstreichenden Gasen Ammoniak aufzunehmen.

Um das Entweichen von Ammoniakgas beim Zusatz von Kalkmilch zu dem Gaswasser zu verhindern, sind nach dem D. R. P. 11 669 von A. Hegener über dem das letztere enthaltenden Kessel zwei Behälter angebracht. In dem oberen (*R*, Fig. 85) wird der Kalk gelöscht und die Kalkmilch durch den Hahn *H* in den unteren Behälter *R'* gelassen. Dadurch werden durch den Lufthahn *B* die in *R* befindlichen Ammoniakgase nach einer bestimmten Stelle geleitet. Soll die Kalkmilch in den Kessel einfließen, so werden die Hähne *H* und *B* geschlossen, *H'* und Dampfhahn *D* dagegen geöffnet. (Diese Vorrichtung ist dem Retour d'Eau der Zuckerfabriken ꝛc. nachgebildet.)

Fig. 85.



Young[2]) führt die aus kochendem Gaswasser ohne Kalk entweichenden Dämpfe zusammen mit Luft durch eine Feuerung, wobei das Schwefelammonium zu schwefligsaurem und zum Theil schon zu schwefelsaurem Ammoniak verbrennt. Dann gelangen die Gase in einen geeigneten Condensator (jedenfalls mit Wassercondensation). Das schwefligsaure Ammoniak wird in der Lösung durch einen Strom erhitzter atmosphärischer Luft in schwefelsaures verwandelt. (Dies hat schon viel früher Laming vorgeschlagen.) Wenn (was immer der Fall ist) die zu behandelnde Flüssigkeit nicht genug flüchtige Schwefelverbindungen enthält, um alles Ammoniak in Sulfit überzuführen, so fügt man schweflige Säure zu dem Destillationsproduct bevor oder nachdem sie die Feuerung passirt haben, oder man neutralisirt die condensirte Flüssigkeit mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure. — Wenn dieses Verfahren sich als praktisch ausführbar bewähren sollte, so würde der große Uebelstand wegfallen, daß bei den gewöhnlichen Verfahren im besten Falle der Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure verbrannt wird, diese aber, welche doch auch schädlich genug ist, in die Luft geht. Die namhaftesten Schwierigkeiten scheinen zu bestehen 1) in der vollständigen Verbrennung des H_2S im Gemisch mit so vielen anderen Gasen, 2) in der möglichen Verbrennung von NH_3 zu N und H_2O, 3) in der vollständigen Condensation der so hoch erhitzten und mit Luft gemengten Ammoniakverbindungen.

Gerlach[3]) will die Verarbeitung des Ammoniakwassers mit der Darstellung

---

[1]) 18. Aug. 1880; Monit. Scientif. 1880, 1139. [2]) E. P. 1310, 30. März 1880. [3]) Dingl. Journ. 223, 82.

von Soda aus Kochsalz verbinden. Das Verfahren, welches mehr in die Sodaindustrie schlägt, scheint keine Verbreitung gewonnen zu haben.

Nach einem Patente von de la Martellière[1]) soll man das Gaswasser durch käufliche schwefelsaure Thonerde in eine Lösung von Ammoniumsulfat verwandeln, welche von dem Niederschlage von Kieselsäure (aus der rohen schwefelsauren Thonerde) und Thonerdehydrat abgezogen und eingedampft wird. Das Verfahren scheint nicht viel praktischen Erfolg zu versprechen.

Beseitigung des Schwefelwasserstoffs.

Es seien hier die verschiedenen für diesen Zweck möglichen oder vorgeschlagenen Methoden kurz zusammengestellt, obwohl mehrere derselben schon früher beiläufig erwähnt worden sind.

1. Zurückhaltung desselben bei der Destillation durch Kalk. Dies hat den Nachtheil, daß man viel Kalk verbraucht, die Apparate dadurch complicirt und schließlich einen Rückstand von Schwefelcalcium bekommt, von dem man wiederum nicht weiß, wie man ihn ohne Belästigung der Nachbarschaft los werden soll. Außerdem ist aber die Wirkung des Kalkes keineswegs eine vollständige; selbst bei Ueberschuß von Kalk im Kessel entweicht viel Schwefelammonium.

2. Zurückhaltung bei der Destillation durch Eisenoxydhydrat (Gasreinigungsmasse). Eisenoxydhydrat und Schwefelammonium geben Schwefeleisen, Schwefel und freies Ammoniak:

$$Fe_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_3 + 6H_2O.$$

Der im Kessel bleibende Rückstand von Schwefeleisen (und Schwefel) kann in der gewöhnlichen Weise wiederbelebt werden und von Neuem zur Zersetzung dienen, bis er zu sehr mit Schwefel angereichert ist und dann auf diesen in Schwefelsäurefabriken oder durch Abdestilliren verwerthet werden kann. In Bezug auf letzteres vergleiche Gerlach's Patent für Destillation mit überhitztem Dampf[2]).

3. Fällung des Schwefelammoniums durch Eisen- oder Mangansalze vor dem Destilliren. Dürfte zu kostspielig sein. Vgl. Wagner (Wagn. Jahresber. 1870, 749).

4. Absorption aus den entwickelten Gasen durch Kalk oder Eisenoxydhydrat in den gewöhnlichen Gasreinigern. Wäre jedenfalls möglich, aber, abgesehen von den Kosten der Apparate, sehr theuer in der Ausführung. Man würde jedenfalls weit unvollständiger und schwieriger reinigen, als nach 1. und 2.

5. Verbrennung zu schwefliger Säure mit Entweichen derselben in die Luft. Ist das gewöhnlich ausgeführte Verfahren (S. 315, 319, 321),

---

[1]) E. P. 2963, 19. Juli 1880. [2]) D. R. P. 229, vom 3. Juli 1877. Dingl. Journ. 230, 61.

aber gelingt nur bei Anwendung der nöthigen Cautelen, namentlich der Condensation des Wassers und Durchleiten durch ein Feuer mit Luft; die schweflige Säure belästigt ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, die Nachbarschaft.

6. Verbrennung zu schwefliger Säure und Darstellung von Schwefelsäure daraus. Dieses Verfahren ist von Hunt zu Frizinghall bei Bradford nnd von Spence in Manchester längere Zeit ausgeführt worden. Die im Wesentlichen nach Nr. 5 erzeugten Dämpfe von SO_2, gemischt mit CO_2, N und überschüssiger Luft, werden in gewöhnlichen Bleikammern durch Zufuhr von Wasserdampf und salpetriger Säure auf Schwefelsäure verarbeitet. Das Verfahren soll sich praktisch bewährt haben [1]); es ist aber sehr zu bezweifeln, ob es die Kosten deckt. Man braucht viel Kokes und die Condensation wird durch die beigemengte Kohlensäure ꝛc. ungemein erschwert.

7. Verbrennung des Schwefelammoniums zu schwefligsaurem Ammoniak ꝛc. nach Young (S. 328). Noch nicht praktisch erprobt.

8. Verbrennung eines Theiles des Schwefelwasserstoffs und Zersetzung der entstandenen SO_2 mit dem übrigen H_2S zu Wasser und Schwefel:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Dieses Verfahren, welches erst dadurch praktisch geworden ist, daß nach Schaffner und Helbig die beiden Gase in Gegenwart von Chlorcalciumlösung u. dgl. zusammengebracht werden, dürfte sich zur Lösung der Frage eignen. Obiges Verfahren ist ausführlich beschrieben und durch Zeichnungen illustrirt in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, S. 614 ff.

Chateau [2]) beschreibt den zu Arcueil angewendeten Apparat zur Deodorisation der bei der Ammoniumsulfatfabrikation entweichenden Gase. Diese werden mittelst eines Ventilators durch einen 5 m hohen Kokesthurm gesaugt, in welchem eine Mischung von Eisenoxyd und Gyps vertheilt ist; über diese fließt beständig eine Lösung von Eisenvitriol. Hier wird Ammoniak und Kohlensäure zurückgehalten. Aus dem Ventilator austretend streichen die Gase über eine dünne Schicht Kampher (sic) und dann in einen von M. Perret construirten Verbrennungsofen. Die Roststäbe desselben sind nur 1 mm von einander entfernt und dabei so hoch, daß man sie mit ihrem tiefsten Theile in ein Wassergefäß tauchen lassen kann, wodurch sie abgekühlt werden und ihre Form stets erhalten bleibt. Das Gas tritt in dem engen Raum zwischen dem Wassergefäße und dem Roste ein. Auf diesem brennt Anthracitpulver, welches zum Theil durch den Gasstrom fortgerissen wird, aber doch vollständig verbrennt, weil das Gas durch Zickzackcanäle aus feuerfesten Fliesen streichen muß, die bald auf Weißgluth kommen. Bei dieser hohen Temperatur verbrennen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Cyanverbindungen und alle anderen riechenden oder gefährlichen Gase ganz vollkommen, indem man hierfür wieder etwas Luft durch besondere Oeffnungen eintreten läßt. Die starke hierbei entwickelte Hitze wird zur

[1]) Fourteenth and fifteenth Report on the Alkali Acts, p. 46. Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 992. [2]) Bull. Soc. Chim. 36, 195.

Feuerung eines Dampfkessels benutzt. Der Apparat steht in regelmäßigem Betriebe und soll sehr gute Resultate ergeben. (Die schweflige Säure wird auch hier nicht unschädlich gemacht!)

Die Ammoniakpräparate des Handels. Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist).

Der Gehalt derselben an Ammoniak wird fast stets durch das Aräometer ermittelt, wofür die S. 289 und 290 gegebenen Tabellen dienen können. Man darf jedoch nicht vergessen, daß diese nur für reines Ammoniak und für die daselbst angegebenen Temperaturen gelten. Statt der das specifische Gewicht direct angebenden Spindeln wird in Deutschland meist das Aräometer von Baumé oder auch das von Beck, in Frankreich das von Cartier angewendet; es folgt deshalb im Anhange eine Vergleichung derselben mit dem specifischen Gewichte.

Ein technisch reines Ammoniak soll farblos, klar und nicht zu sehr nach Empyreuma riechend sein. Schwefelammonium soll ganz abwesend sein (zu prüfen mit Bleipapier u. dgl.). Reine Ammoniakflüssigkeit für pharmaceutische Zwecke soll nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Abwesenheit von Chlor und Cyan) und soll fast gar kein Empyreuma enthalten. Letzteres tritt durch seinen Geruch namentlich stark beim Neutralisiren hervor.

Kupfferschläger[1]) will theerige Stoffe im Salmiakgeist durch die rothe Färbung nachweisen, welche entsteht, wenn man ihn tropfenweise in eine Probirröhre gießt, die einige Cubikcentimeter farbloser, mit einem Viertheil ihres Volums Wasser verdünnter Schwefelsäure enthält. Nach Wittstein[2]) tritt die rosenrothe Färbung nicht ein, wenn man die Salpetersäure gleich mit Ammoniak übersättigt, sondern nur bei partieller Sättigung, und verschwindet durch einen Ueberschuß von Alkali. Beide Chemiker schreiben sie der Wirkung der Salpetersäure auf Anilin ꝛc. zu. Schon viele Jahre früher hatte übrigens Lehmann[3]) ganz ähnliche Beobachtungen gemacht.

Man kann das Empyreuma durch frisch ausgeglühte Holzkohle oder durch Destilliren über übermangansaures Kali u. dgl. entfernen.

Verwendet wird der Salmiakgeist zu unzähligen Zwecken, in der Pharmacie, der Färberei, dem Zeugdruck, der Farbenfabrikation, der Darstellung chemischer Präparate, namentlich auch für die Carré'schen und Linde'schen Eismaschinen.

Schwefelsaures Ammoniak.

Eigenschaften des reinen Salzes S. 296.

Das käufliche Salz, wenn es mit arsen- und eisenfreier Schwefelsäure und durch Destillation von Ammoniak in die Säure dargestellt ist, sollte von weißer

---

1) Bull. Soc. Chim. 23, 256. 2) Dingl. Journ. 213, 512. 3) Wagn. Jahresber. 1864, 195.

Farbe oder wenigstens hellgrau sein. Doch kommt auch hier schon graues und braunes Salz vor, und dies ist ganz gewöhnlich der Fall bei solchem, welches durch directe Sättigung des Gaswassers mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Wir haben oben (S. 302) gesehen, wie man durch ein passendes Verfahren bei der Sättigung die braune oder schwarze Färbung vermeiden kann. Selbst dann kann noch eine gelbe Färbung (von allmälig sich ansammelnden Eisensalzen) eintreten, wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Sättigungsbehälter gründlich ausreinigt. Gelbe Färbung deutet sonst auf Schwefelarsen hin, was man nur durch Anwendung von möglichst arsenfreier Schwefelsäure vermeiden kann. Das Salz wird jetzt allgemein nach seinem Gehalte an Ammoniak verkauft, welcher bei ganz reinem Salze 25,75 Proc. betragen würde und bei käuflichem Salze manchmal auf 24 bis 25 Proc. ansteigt. Man ermittelt ihn nach den zum Schlusse angegebenen Methoden.

Der gewöhnlich im englischen Handel stipulirte Gehalt des schwefelsauren Ammoniaks ist 23 Proc. Ammoniak. Da aber die Fabrikanten fanden, daß sie leicht bis zu $25\frac{1}{2}$ Proc. NH_3 kommen konnten, so stimmten sie diese Grädigkeit durch Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz auf 23 Proc. herab, was jedoch manche Käufer in den Kaufcontracten ausdrücklich verbieten (Watson Smith, Priv.-Mitth.).

Eine sehr unangenehme Verunreinigung des schwefelsauren Ammoniaks ist das Rhodanammonium, welches sich allerdings kaum in solchem Salze finden kann, das durch Destillation des Gaswassers mit Kalk und Absorption in Schwefelsäure erhalten wurde. Dagegen kann es in dem durch directe Sättigung von Gaswasser erhaltenen Salze vorkommen, und noch regelmäßiger findet man es in dem durch Waschen von Gasreinigungsmasse mit Wasser und Abdampfen dargestellten Salze. In diesem kommt nicht selten 25, ja zuweilen sogar 91 Proc. Rhodanammonium vor[1]). Da das Rhodanammonium den Pflanzen sehr schädlich ist und den Düngwerth des Ammoniaksulfats verringert, ja dasselbe hierfür ganz unbrauchbar machen kann, so sollte man solche Lösungen nie direct eindampfen, sondern mit Kalk destilliren; aus dem Rückstande könnte man das Rhodancalcium ausziehen und auf Rhodanverbindungen verarbeiten, wenn solche begehrt würden. Die Entdeckung von Rhodanammonium in käuflichem Ammoniaksalz geschieht leicht und scharf durch die allbekannte Rothfärbung mit Eisenoxydsalz, und auch seine quantitative Bestimmung kann vermittelst dieser Reaction auf colorimetrischem Wege geschehen.

Weitaus der größte Theil alles schwefelsauren Ammoniaks wird zur Düngung verwendet. Namentlich für Zuckerrüben hat man dasselbe bisher durch den verhältnißmäßig meist viel billigeren Natronsalpeter nicht ersetzen können. Außerdem dient es wesentlich zur Darstellung der übrigen Ammoniaksalze, auch oft der Ammoniakflüssigkeit. Größere Mengen beansprucht auch die stets zunehmende Fabrikation der Soda aus Kochsalz nach dem Ammoniakverfahren.

---

[1]) C. Schumann (Wagner's Düngerfabrikation S. 79). Esilmann u. Bell, Chem. News 32, 197 & 224.

Nach W. Cohn (citirt in Wagner's Düngerfabrikation S. 81) schätzt man die Production von schwefelsaurem Ammoniak für 1871 auf:

England	20 000 t
Frankreich	12 500 „
Holland und Belgien	2 500 „
Deutschland	5 000 „
Uebriges Europa	2 500 „
	42 500 t

Salmiak.

Das älteste bekannte Ammoniaksalz wurde schon von den Arabern in größerem Maßstabe, in Europa seit 1750 in Schottland fabrikmäßig dargestellt. Eigenschaften S. 295.

Salmiak kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden: entweder durch directe Sättigung von Gaswasser (oder ähnlichen ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, z. B. von der Knochenkohlenfabrikation, früher oft aus faulendem Harn), mit Salzsäure, oder durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Kochsalz, oder durch Einleiten der Ammaniakdämpfe aus irgend einem der oben beschriebenen Apparate in Salzsäure.

Das letzte Verfahren wird weniger angewendet. Ihm steht schon der Umstand entgegen, daß metallene, selbst bleierne Gefäße heißer Salzsäure nicht widerstehen; auch wird jedenfalls ziemlich viel Salzsäure und Salmiak mit den heißen Dämpfen fortgehen. Man arbeitet aber doch namentlich in Frankreich hier und da nach diesem Verfahren. Rationeller scheint das Verfahren einer französischen Fabrik, welche die ganz concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium, wie sie von einem der früher beschriebenen Colonnenapparate erhalten wird, in einem ausgebleiten und bedeckten, mit Gasableitung versehenen Gefäße mit Salzsäure zusammenbringt, in der Art, daß beide Flüssigkeiten gleichzeitig einströmen und eine möglichst neutrale (eher etwas saure) Lösung entsteht. Wenn das Gefäß fast voll ist, stellt man weiteren Zufluß ein und concentrirt die Lauge durch eine Dampfschlange bis zum Krystallisationspunkt.

Wenn man Salkmiaklösung in eisernen Gefäßen eindampft, wie das namentlich in England zur Ersparniß von Brennmaterial und zur Ermöglichung von directem Feuer häufig geschieht, so muß man die Flüssigkeit stets alkalisch halten, namentlich auch den während des Eindampfens durch Zersetzung von ein wenig Salmiak entstehenden Ammoniakverlust stets decken. Wenn einmal die Flüssigkeit sauer geworden ist, löst sie schnell Eisen als Eisenammoniumchlorür auf, welches auch durch Ueberschuß von Ammoniak nicht mehr zersetzt wird. Eindampfen in Blei ist daher zwar theuer, aber viel sicherer in Bezug auf Eisengehalt.

Um Salmiak aus schwefelsaurem Ammoniak zu machen, setzt man einer concentrirten Lösung desselben die äquivalente Menge Kochsalz zu, rührt gut um

und dampft ein, wobei einfach gewässertes Natriumsulfat ausfällt, während Salmiak in Lösung bleibt:

$$(NH_4)_2 SO_4 + 2 NaCl = Na_2 SO_4 + 2 NH_4 Cl.$$

Das Natriumsulfat wird mit durchlöcherten Schaufeln ausgesoggt und auf kupfernen Platten abtropfen gelassen, so daß die Lauge immer wieder in die Pfanne zurückfließt, und etwas mit Wasser abgewaschen. Wenn die Flüssigkeit von Glaubersalz größtentheils befreit ist, was man daraus sieht, daß sie statt der groben Krystalle sich mit einer irisirenden Salzhaut bedeckt, so läßt man sie in bleiernen Gefäßen erkalten und wäscht den auskrystallisirenden Salmiak erst mit schwacher Salmiaklösung, dann mit etwas reinem Wasser.

In einigen großen englischen Fabriken wird der Salmiak durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salzsäure unter mechanischem Umrühren dargestellt. Die entweichenden übelriechenden Gase werden unter das Dampfkesselfeuer geführt und verbrannt. Die schwach saure Lösung läßt man abruhen, wobei der Theer sich im Verlaufe von drei oder vier Tagen abscheidet, und zwar (wegen der Verdünnung der Lösung) am Boden des Gefäßes. Zuweilen muß man die Lauge auch noch durch Leinwand filtriren. Die noch stark braun gefärbte Salmiaklösung wird in eisernen Pfannen durch directes Feuer abgedampft, während dessen aber durch ein wenig Kalk, Kreide oder Ammoniakwasser stets neutral oder schwach alkalisch gehalten. Während des Verdampfens scheiden sich noch immer theerige Oele ab, welche oben abgeschöpft werden, und ebenso, da die Flüssigkeit alkalisch gehalten wird, etwas Eisenoxyd. Bei einer Stärke von 1,25 specif. Gew. angelangt, läßt man sie in cylindrische Bottiche, 2 bis 3 m Durchmesser und 0,7 m tief, zum Krystallisiren ab, was in 6 bis 10 Tagen beendigt ist. Alle 6 bis 8 Stunden rührt man um, um kleine Krystalle zu erhalten, was für die Sublimation besser ist. Nach Beendigung der Krystallisation läßt man die Mutterlauge durch ein Zapfenloch im Boden abfließen, den man am besten gleich von vornherein nach dieser Seite geneigt macht.

Der so erhaltene Rohsalmiak ist durch theerige Verunreinigungen mehr oder weniger dunkel gefärbt und enthält auch noch verunreinigende Salze, namentlich schwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak, sowie Wasser. Man bringt ihn in einer Schicht von etwa 0,1 m Dicke auf Eisenplatten, welche von dem abgehenden Feuer der Sublimiröfen geheizt werden, aber nicht so weit, daß Salmiak verflüchtigt würde. Hier gehen Wasser und freie Säure fort und werden die theerigen Stoffe größtentheils verkohlt. Der gedarrte Salmiak ist jetzt von grauweißer Farbe und sollte so schnell als möglich in die Sublimirgefäße kommen, um nicht wieder Feuchtigkeit anzuziehen.

Als Sublimirgefäße wendete man früher irdene Töpfe in langen Reihen, auch wohl große Glasballons an. Dies ist aber sehr theuer, erstens weil es viel Arbeit kostet, und zweitens, weil die Gefäße jedesmal zerbrochen werden müssen. In England wenigstens bedient man sich daher ausschließlich großer eiserner Kessel, aus einem Stücke gegossen, oder aus mehreren solchen zusammengesetzt, von 1 bis 3 m Durchmesser. Größere Gefäße sind viel vortheilhafter, als kleinere, weil man für sie kaum mehr Feuerung, Bedienung und Zeit

zur Abtreibung als für kleinere braucht. Sie sind mit feuerfesten Steinen ausgesetzt und werden durch eine Feuerung von unten und ringförmige Züge um die Seiten herum geheizt. Ihr Boden wird am besten einwärts gebogen, damit die Hitze auf eine größere Oberfläche wirkt. Bedeckt sind die Kessel von eisernen, nach oben gewölbten Platten, welche an drei Stellen Ringe zur Anbringung von Ketten haben, um sie mit Hülfe eines Laufkrahns u. dgl. aufheben zu können. In der Mitte haben sie ein Loch, das mit einer Eisenstange verschlossen ist, die man von Zeit zu Zeit entfernt, um den permanenten Gasen einen Ausweg zu geben. Sie werden mit einem schlecht leitenden Materiale bedeckt, um die Hitze zusammenzuhalten.

Sublimirgefäße von 0,9 m Durchmesser fassen 500 kg, solche von 1,5 m Durchmesser 750 bis 900 kg, solche von 2,7 m Durchmesser 2000 bis 2500 kg Salz. Die Operation muß genau regulirt werden. Zuerst feuert man scharf; sobald die Sublimation anfängt, muß man aber nachlassen, denn bei zu hoher Temperatur werden zu viel empyreumatische Substanzen auf einmal frei und stören die Erstarrung des Salzes. Bei zu niedriger Temperatur wird das Salz locker und undurchsichtig, was seiner Verkäuflichkeit schadet. Der Deckel soll dabei so heiß werden, daß ein Tropfen Wasser darauf ins Kochen kommt und rasch verdampft.

Die erste am Deckel anliegende Schicht ist stets bräunlich. Vermuthlich kommt dies daher, daß immer noch ein wenig Wasser im gedarrten Salmiak bleibt, das sich am Deckel condensirt und Eisenoxyd losweicht. Später kann eine Färbung durch Eisenchloride entstehen.

Die Sublimation kann 5 bis 9 Tage dauern, wird aber meist am Ende jeder Woche durch Aufheben des Deckels unterbrochen, nachdem man das Feuer einige Zeit vorher gedämpft hat. Man treibt die Sublimation nicht bis zum letzten Reste; dann würde die Temperatur zu hoch steigen; die kohligen Verunreinigungen würden zerstört und durch die Dämpfe das Ansehen des Salmiaks beeinträchtigt werden. Man findet dann an dem Deckel eine Schicht von 60 bis 100 mm Dicke, welche man abschlägt. Die erwähnte braune Schicht wird mit Aexten abgeschlagen oder abgehobelt.

Die an manchen Orten angeführte Vorschrift, den Salmiak vor dem Sublimiren mit $^1/_3$ seines Volums Thierkohle zu mengen, um das Sublimat reiner zu erhalten, ist der Kosten wegen im Großen nicht ausführbar. Umgekehrt verlangen manche Consumenten (in Frankreich) noch heute, daß der sublimirte Salmiak so grau und schmutzig aussehe, wie der früher in Egypten aus Kameelmist dargestellte, und man trägt diesem Rechnung, indem man etwas fettige, beim Sublimiren Ruß abgebende Substanzen dem zu sublimirenden Salmiak beimengt. Sonst soll der sublimirte Salmiak weiß, durchscheinend, von faseriger Structur und fest, nicht porös und leicht sein.

Calvert schlug vor, um die Sublimation des Salmiaks zu einer billigeren und continuirlichen Arbeit zu machen, und denselben zugleich in einer für die Anwendung bequemen Form zu erhalten, den Salmiak sehr scharf zu trocknen und ihn aus einer Batterie von thönernen, abwechselnd zu beschickenden Retorten in große, inwendig mit Cement glatt verputzte Kammern zu sublimiren, in denen er sich als

feines Pulver ansetzt. Dieser recht rationell aussehende Vorschlag wurde auch im Großen ausgeführt, hat sich aber in der Praxis nicht bewährt, so daß man jetzt nirgends nach dieser Weise arbeitet; möglicherweise steht ihm gerade der Umstand entgegen, daß die Consumenten einmal den Salmiak in der ihnen bekannten und seine Reinheit (nicht sicher!) verbürgenden Form des faserigen, durchscheinenden, gesinterten Sublimats haben wollen. Uebrigens soll auch dabei der Salmiak nie hinreichend rein, namentlich nicht eisenfrei gefallen sein, obwohl Calvert vor dem Sublimiren Thierkohle und Phosphate zusetzte.

Außer im sublimirten Zustande kommt der Salmiak auch krystallisirt zu bedeutend billigerem Preise im Handel vor. Man braucht hierzu nur den rohen Salmiak ein oder mehrere Male umzukrystallisiren, wobei die Lösung jedesmal durch Thierkohle filtrirt wird. Auch in Hutform findet man ihn; die Krystalle werden dann mit heißer gesättigter Lösung zu einem Brei angerührt und das Ganze in Zuckerhutformen aus innen glasirtem Thon dem Erstarren überlassen. Nach einigen Tagen entfernt man von der Oeffnung im Boden den sie bis dahin verschließenden Pfropf, läßt die Mutterlauge abfließen, nimmt die Brode durch Umkehren der Form heraus und läßt sie in einer Trockenstube vollends austrocknen. Sie werden nie so fest wie Hutzucker. Der größte Theil des Salmiaks geht jedoch in sublimirter Form im Handel.

Der Salmiak wird größtentheils in der Pharmacie, zum Löthen, beim Verzinken (Galvanisiren) von Eisenblech, in der Färberei und Zeugdruckerei und Farbenfabrikation verwendet. Für den letzteren Zweck kommt es häufig darauf an, daß er eisenfrei sei. Früher glaubte man, daß dies bei farblosem Salmiak stets der Fall sei; aber Wurtz hat gezeigt, daß nur Eisenchlorid im Salmiak durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt wird, während Eisenchlorür weder durch die Farbe noch durch die gewöhnlichen Reactionen entdeckt werden kann. Das Eisenchlorür kann aus dem Chlorid durch die reducirende Wirkung des Salmiaks selbst entstehen, z. B.:

$$3\,Fe_2Cl_6 + 2\,NH_4Cl = 6\,FeCl_2 + 8\,HCl + 2\,N.$$

Um ein ganz eisenfreies Product zu erzeugen, leitet man ganz wenig Chlorgas durch siedendheiße Salmiaklösung (nicht im Ueberschuß, damit nicht der furchtbar explosive Chlorstickstoff entsteht), setzt etwas Ammoniak zu, worauf das jetzt völlig in Oxydhydrat verwandelte Eisen in braunen Flocken niederfällt, filtrirt schnell ab und läßt krystallisiren. Auch durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Kalk vor der Sublimation soll sich ein eisenfreies Product erzeugen lassen.

Kohlensaures Ammoniak.

Das käufliche kohlensaure Ammoniak (Hirschhornsalz) ist, wie auf S. 293 ff. näher dargelegt ist, in der That ein Gemenge oder eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammoniak, wie dieselbe bei der Sublimation stets entstehen muß. Der dafür öfter angewendete Name: anderthalbfach kohlensaures Ammoniak (Ammoniumsesquicarbonat) ist daher nicht richtig, obwohl das Salz allerdings 4 Mol. NH_3 auf 3 CO_2 besitzt.

Man stellt es gewöhnlich aus schwefelsaurem Ammoniak (jetzt wohl nicht mehr aus Salmiak wegen des höheren Preises) durch Mischen mit kohlensaurem Kalk und Sublimation dar. Es bleibt schwefelsaurer Kalk in der Retorte zurück und das verdampfende Gemenge von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf (welcher nie fehlen darf) condensirt sich beim Erkalten zu festem, kohlensaurem Ammoniak. Das Gemenge von 1 Thl. Ammoniumsulfat mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. geschlämmter Kreide, dem man bisweilen noch etwas Holzkohlenpulver beimengt, wird in cylindrischen, liegenden Gußeisenretorten erhitzt, von denen gewöhnlich mehrere zugleich durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden, ähnlich wie Gasretorten oder Holzessigretorten. Die Hitze darf anfangs keine sehr große sein, muß aber später bis zur Rothgluth gesteigert werden.

Die Dämpfe werden durch ein weites Rohr in Bleikammern geleitet, gewöhnlich in zwei oder mehrere solche hinter einander, welche eine Einfahrthür zur Entfernung des Salzes besitzen. Aus der letzten Kammer austretend läßt man die Dämpfe, um kein Ammoniak zu verlieren, noch durch Schwefelsäure absorbiren, am besten durch Aufsteigen in einem kleinen, mit der Säure berieselten, bleiernen Kokesthurm. In den Kammern findet die Verdichtung nur durch Luftkühlung statt; man kann dieselben jedoch auch mit einem Mantel zur Wasserkühlung versehen. Man nimmt so viele Operationen hinter einander vor, bis sich eine hinreichend dicke Kruste gebildet hat, die man von außen mit Hammerschlägen lockert und dann nach Oeffnung der Thüren vollends losbricht. Zu dick darf man die Kruste nicht werden lassen, weil sonst die Luftkühlung ungenügend wirkt und das Salz zu fest und zu schwer ablösbar wird.

Eine passende Disposition ist die von fünf Retorten, 0,5 m im Durchmesser, 2 m lang, durch ein Feuer geheizt, mit zwei Verdichtungskammern, jede 2,5 bis 3 m lang und breit und 2 m hoch. Sie können alle acht Stunden neu beschickt werden. Man bringt in den Deckeln der Retorten eine durch ein Loch gehende Krücke zum Umrühren der Mischung während der Operation an, und sorgt natürlich dafür, daß die Retorten immer abwechselnd beschickt werden. Ein solcher Apparat kann 14 Tage gehen, ehe man die Kammern zu befahren braucht, bei welcher Arbeit die Arbeiter sich mit Essig getränkte Schwämme vor Mund und Nase binden. Man muß während der Arbeit darauf sehen, daß sich die Verbindungsröhren zwischen den Retorten und Kammern nicht verstopfen.

Im Boden der Condensationskammern befindet sich ein Rohr zum Abfließen von ein wenig gesättigter Ammoniumcarbonatlösung, welche sich in Folge der meist überschüssig vorhandenen Feuchtigkeit bildet; auch entweicht hier ein wenig Dampf.

Das bei der ersten Operation entstandene Hirschhornsalz ist noch immer sehr unrein, wenigstens wenn man dazu rohes schwefelsaures Ammoniak verwendet hat; es ist dann durch theerige Substanzen braun gefärbt und kommt bisweilen als Ammonium carbonicum pyro-oleosum in den Handel. Auch enthält es meist etwas mitgerissene Kreide oder Gyps. Meist wird es durch Umsublimiren in das gewöhnliche, in schön weißen, faserigen, durchscheinenden Kuchen von 50 mm Dicke erscheinende Salz verwandelt. Dies geschieht fast kostenlos durch die von dem Retortenofen abziehende Wärme, welche unter einer Reihe von eisernen, mit cylindrischen bleiernen Hüten bedeckten Kesseln hinzieht; in diese

bringt man das rohe Salz mit ein wenig Wasser, ohne welches das reine Salz nicht durchscheinend ausfällt, und gewinnt das letztere als Sublimat in den bleiernen Aufsätzen. Bisweilen setzt man die Kessel nicht dem directen Feuer aus, sondern stellt sie in ein gemeinschaftliches Wasserbad, welches ebenfalls durch das abgehende Feuer des Retortenofens geheizt wird; eine Temperatur von 70° genügt zur Resublimation, und es ist vortheilhaft, diese nicht zu überschreiten, weil das Salz dann schöner ausfällt und weniger Verlust durch Verflüchtigung stattfindet. Die Bleihüte macht man am besten so, daß man eine Bleitafel zu einem Cylinder zusammenlegt, oben mit einer Bleiplatte bedeckt und die Fugen mit Papier verklebt. Nach beendigter Sublimation reißt man die Papierstreifen ab, rollt das Blei auseinander und kann so den Salzkuchen ohne Weiteres herausnehmen.

Ein anderer Umsublimirungsapparat[1]) besteht aus einer Eisenpfanne von 0,75 m unterer und 0,6 m oberer Breite, 5 m Länge und 0,75 m Höhe, in deren Deckel acht 0,30 m weite Löcher angebracht sind, auf denen 0,75 m hohe conische Bleihüte sitzen. Man kann in diesen 14 Tage arbeiten, ehe man die Operation unterbricht und die Hüte abnimmt, welche durch Klammern oder Keile zusammengehalten werden. Nach dem Lösen der letzteren kann man die Salzmasse herausnehmen, die außen gut abgeschabt werden muß, wo sie an dem Blei angesessen hatte. Man verpackt sie meist in Steinkruken. In dem Eisengefäße bleibt Flüssigkeit zurück, welche man für die nächste Operation größtentheils zurückläßt.

Es liegt auf der Hand, daß das gewöhnlich beschriebene Verfahren zur Darstellung von Hirschhornsalz kein ganz rationelles ist. Da in letzterem die Hälfte mehr Kohlensäure als in neutralem Salze enthalten ist, nach den Versuchsbedingungen aber nur Kohlensäure hinreichend für letzteres vorhanden sein kann, so muß ein großer Theil des Ammoniaks in unverbundenem Zustande fortgehen. Man könnte dem sicher abhelfen, wenn man Kohlensäure in die Verdichtungskammern leitete, welche sogar im Ueberschusse der Bildung des gewöhnlichen Hirschhornsalzes nicht im Wege steht (S. 293). Noch radicaler ist freilich das Verfahren von Kunheim u. Co. in Berlin, wo man das Gasgemenge gleich von der Destillation des Gaswassers in Condensationskammern mit Kohlensäure zusammentreten läßt und dadurch das käufliche Salz gewinnt.

Das reine kohlensaure Ammoniak (vgl. dessen Eigenschaften nach S. 293) ist rein weiß und auf frischem Bruche glänzend und durchscheinend, bedeckt sich aber an der Luft bald durch Entweichen von Ammoniak mit einem feinen Staube von doppelt kohlensaurem Ammoniak. Es soll sich beim Erhitzen vollständig und ohne empyreumatischen Geruch verflüchtigen; theerige Stoffe verrathen sich auch durch bräunliche Farbe der Lösung des Salzes in Wasser. Das für analytische Zwecke bestimmte Salz soll nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure nicht mit Silbernitrat auf Chlor, oder mit Barytsalz auf Schwefelsäure reagiren. Kalk wird durch einen fixen Rückstand und durch oxalsaures Ammoniak angezeigt; Blei (das am meisten bei dem für die Bäckerei dienenden Salze zu vermeiden ist) am besten durch Schwefelwasserstoff. Nicht selten finden sich unterschwefligsaure

[1]) Bell, Chem. News 12, 303.

Salze, angezeigt durch Auflösen in Essigsäure und Zusatz von Silbernitrat, wobei ein weißer, nach einigen Augenblicken schwarz werdender Niederschlag entsteht.

Verwendet wird dieses Salz im Großen namentlich in der Fabrikwäsche der Wolle, in der Färberei, zur Darstellung von Backpulvern rc.

Rhodanammonium.

Dieses Salz wird neuerdings, sowohl für sich als auch als Ausgangsproduct für die Darstellung anderer Rhodansalze, in größeren Mengen, namentlich in der Färberei und im Zeugdruck verwendet [1]) und bildet daher den Gegenstand einer größeren Industrie. Wir haben es hier nicht mit seiner synthetischen Darstellung [2]) zu thun, sondern nur mit seiner directen Darstellung aus Gaswasser. Es bleibt in dem nach Abblasen der flüchtigen Ammoniaksalze verbleibenden Rückstande (S. 332) und kann daraus durch Fällung mit Kupferoxydsalzen als Kupferrhodanür gewonnen werden. Spence [3]) fällt jene Rückstandslaugen mit einer Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, wäscht den Niederschlag von Kupferrhodanür aus und zersetzt ihn mittelst Schwefelammonium in Schwefelkupfer und Rhodanammonium. Storck und Strobel [4]) fällen das mit HCl angesäuerte Gaswasser mit einer Mischung von Kupferchlorid und saurem schwefligsaurem Natron, waschen das Kupferrhodanür aus, kochen es mit einer Lösung von Aetzbaryt und bringen die entstehende Lösung von Rhodanbarium zur Krystallisation. (Ein Vortheil dieses Verfahrens vor demjenigen von Spence ist nicht ersichtlich. Phipson [5]) spricht als Geheimniß von einem anderen in London gebrauchten Verfahren zur Darstellung von Rhodanammonium, über welches mir nichts bekannt ist.)

Bestimmung des Ammoniaks in freiem oder gebundenem Zustande.

Wir haben oben (S. 297) die Werthbestimmung des Ammoniakwassers besprochen. Es erübrigt noch, diejenige des schwefelsauren Ammoniaks, resp. der anderen Ammoniaksalze, zu beschreiben, wobei auch die Bereitung der oben nur angeführten Maßflüssigkeiten erwähnt werden wird.

Die älteren Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, namentlich diejenige als Platinsalmiak, werden wohl kaum mehr angewendet. Für reine Ammoniakflüssigkeit genügt das Aräometer; aber dieses läßt selbst hier schon im Stiche, wenn das Ammoniak nicht frei von Salzen ist; dadurch erscheint sein Gehalt niedriger als er ist. In jedem Falle kann man nur sicher gehen, wenn man das Ammoniak wirklich bestimmt, und zwar am einfachsten und sichersten auf alkalimetrischem

---

[1]) Vgl. Storck u. Strobel, Dingl. Journ. 235, 156; Glenck, ebend. 241, 399. [2]) Vgl. über diese namentlich das Verfahren von Tscherniak und Günzburg, D. R. P. 3199; Dingl. Journ. 232, 80. [3]) Chem. News 18, 119, [4]) Dingl. Journ. 235, 156. [5]) Chem. News 18, 131.

Wege. Wie wir schon S. 298 gesehen haben, kann dies nicht nur bei freiem, sondern auch bei dem an schwache Säuren (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) gebundenen Ammoniak direct geschehen. Das an starke Säuren gebundene Ammoniak muß erst durch Austreiben, z. B. mit Natronlauge, in freien Zustand versetzt werden. Letzteres ist also die für die Analyse des schwefelsauren Ammoniaks allein taugliche Methode, und es kann hierfür der auf S. 299, Fig. 71, abgebildete Apparat als sehr zweckmäßig empfohlen werden.

Von Herren Kunheim u. Co. in Berlin wird mir folgendes Verfahren als das dort ausgeübte für durchaus zuverlässig erkannte angegeben. Die sorgfältig gezogene Probe wird ganz durchgerieben, vollständig durch ein Sieb von 7 bis 8 Maschen per Quadratcentimeter geschlagen und hiervon eine kleine Durchschnittsprobe genommen. Hiervon werden ca. 15 g abgewogen, zu 500 ccm aufgelöst, 50 ccm unfiltrirt in einem 300 ccm fassenden Kölbchen mit ca. 15 ccm Natronlauge von 30° B. drei Stunden destillirt, das entweichende Ammoniakgas in 50 ccm Halbnormalsäure aufgefangen und mit Halbnormalnatronlauge violett zurücktitrirt.

Die Titrirung des freien Ammoniaks resp. das Auffangen des in eben erwähnter Weise ausgetriebenen geschieht mit Normalsäure. Als solche ist früher die Oxalsäure oft empfohlen worden, aber kaum mit Recht. Selbst wenn man dieselbe völlig rein erhalten kann, was nicht immer möglich ist, so giebt es doch keinen Weg, um sich davor zu schützen, daß sie nicht ein wenig Feuchtigkeit zu viel oder zu wenig enthält, und wenn man sicher gehen will, muß man doch zu einer Urprüfung auf anderem Wege greifen. Es empfiehlt sich daher bei weitem, schon von vornherein die weit billigere und haltbarere Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden. Man kann bei letzteren absolut sicher gehen, indem man ihren Titre einmal maßanalytisch mit frisch geglühtem, reinem kohlensauren Natron, und zweitens gewichtsanalytisch mit Chlorbarium resp. Silbernitrat bestimmt. Man stellt die Säuren entweder als Normalsäuren, so daß sie im Cubikcentimeter 0,049 g SO_4H_2 resp. 0,0365 g HCl enthalten und 0,017 g NH_3 anzeigen, oder als $^1/_2$, $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalsäure. Man bewahrt diese Säuren in großen, vor starken Temperaturwechseln geschützten Flaschen auf, in denen sie sich unbegrenzt lange unverändert halten; doch unterlasse man nicht, wenn man daraus Säure in kleinere Flaschen oder Büretten umfüllt, die große Flasche umzuschwenken, um das etwa abgedunstete und im oberen, leeren Theile des Gefäßes condensirte Wasser wieder mit hineinzumischen. Als Büretten verwendet man wohl für diesen Zweck ausschließlich die Mohr'schen Quetschhahnbüretten (Fig. 86), am besten mit Erdmann'schem Schwimmer (Fig. 87).

Für die alkalische Normalflüssigkeit, mit welcher der Ueberschuß der zur Condensation des Ammoniaks dienenden Säuren abgestumpft werden muß, eignet sich weit besser als Kali- oder Natronlauge entweder Ammoniak oder Barytwasser. Zwar kann man nicht gut Normalammoniak anwenden, weil dieses schon nach kurzer Zeit durch Abdunsten von etwas NH_3 schwächer wird; aber schon Halbnormalammoniak (= 0,0085 g NH_3 im Cubikcentimeter) ist in gut verschlossenen Flaschen sehr lange Zeit ohne Veränderung haltbar, und $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalammoniak noch länger. Von Zeit zu Zeit muß man aller-

dings die Flüssigkeit mit Normalsäure controliren. Das Ammoniak hat als Normalflüssigkeit die Annehmlichkeit, nicht so leicht wie Kali= oder Natronlauge Kohlensäure anzuziehen, wodurch der Farbenübergang viel schärfer wird.

Sehr beliebt ist in agricultur=chemischen Laboratorien als Maßflüssigkeit das Barytwasser, das der Natur der Sache nach kohlensäurefrei sein muß und daher sehr scharfe Endreactionen giebt. Man kann es nicht gut viel mehr

Fig. 86.

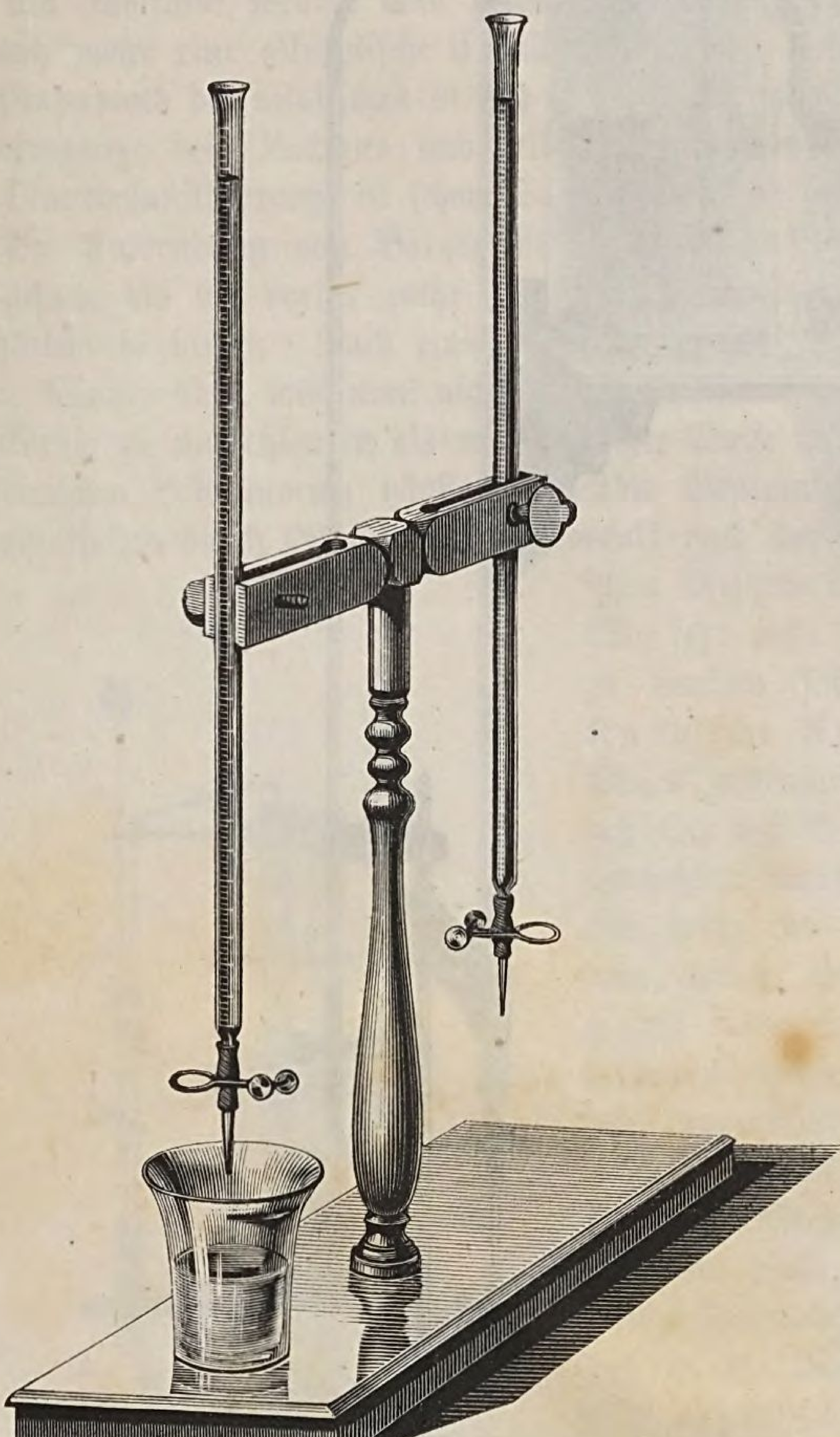
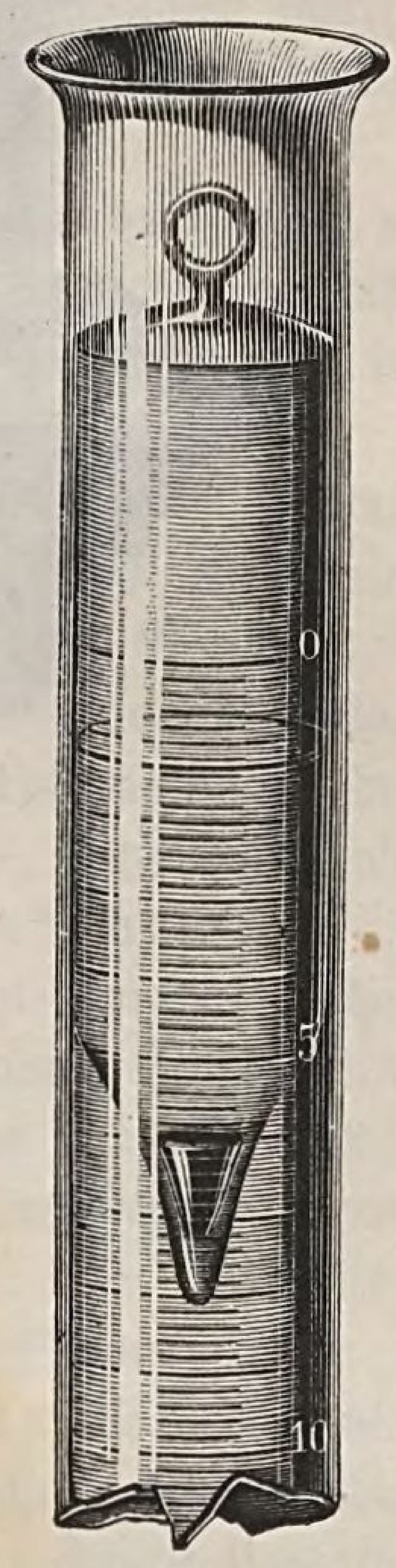


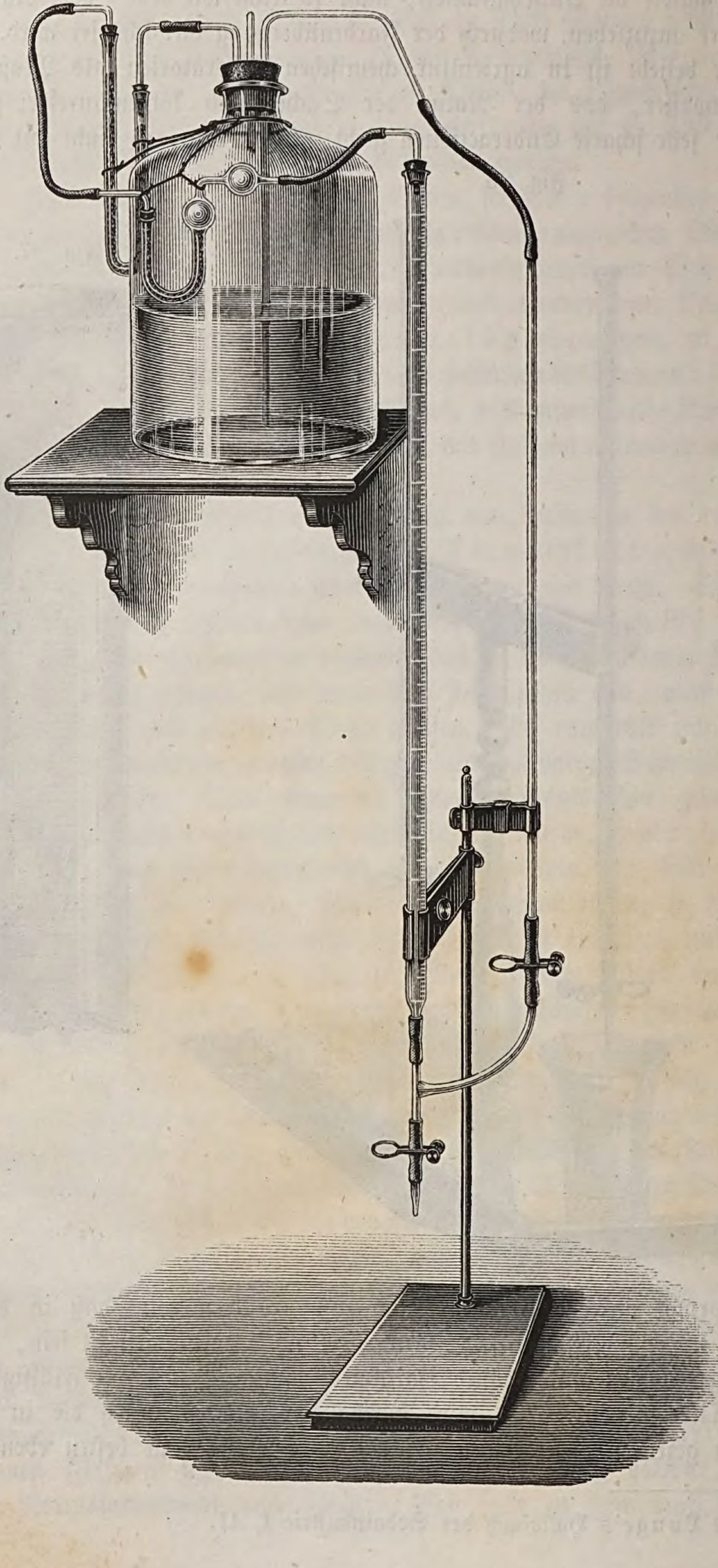
Fig. 87.



als $^1/_5$ Normal anwenden, wenn man nicht riskiren will, daß in der kalten Jahreszeit etwas auskrystallisirt. Außerdem muß dafür gesorgt sein, daß nicht durch Anziehen von Kohlensäure Bariumcarbonat ausfällt, die Flüssigkeit trübt und den Titre fälscht. Dies wird durchaus vermieden durch die in Fig. 88 (a. f. S.) gezeichnete Anordnung[1]), bei welcher die (am besten ebenfalls mit

[1]) Aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, 41.

Fig. 88.



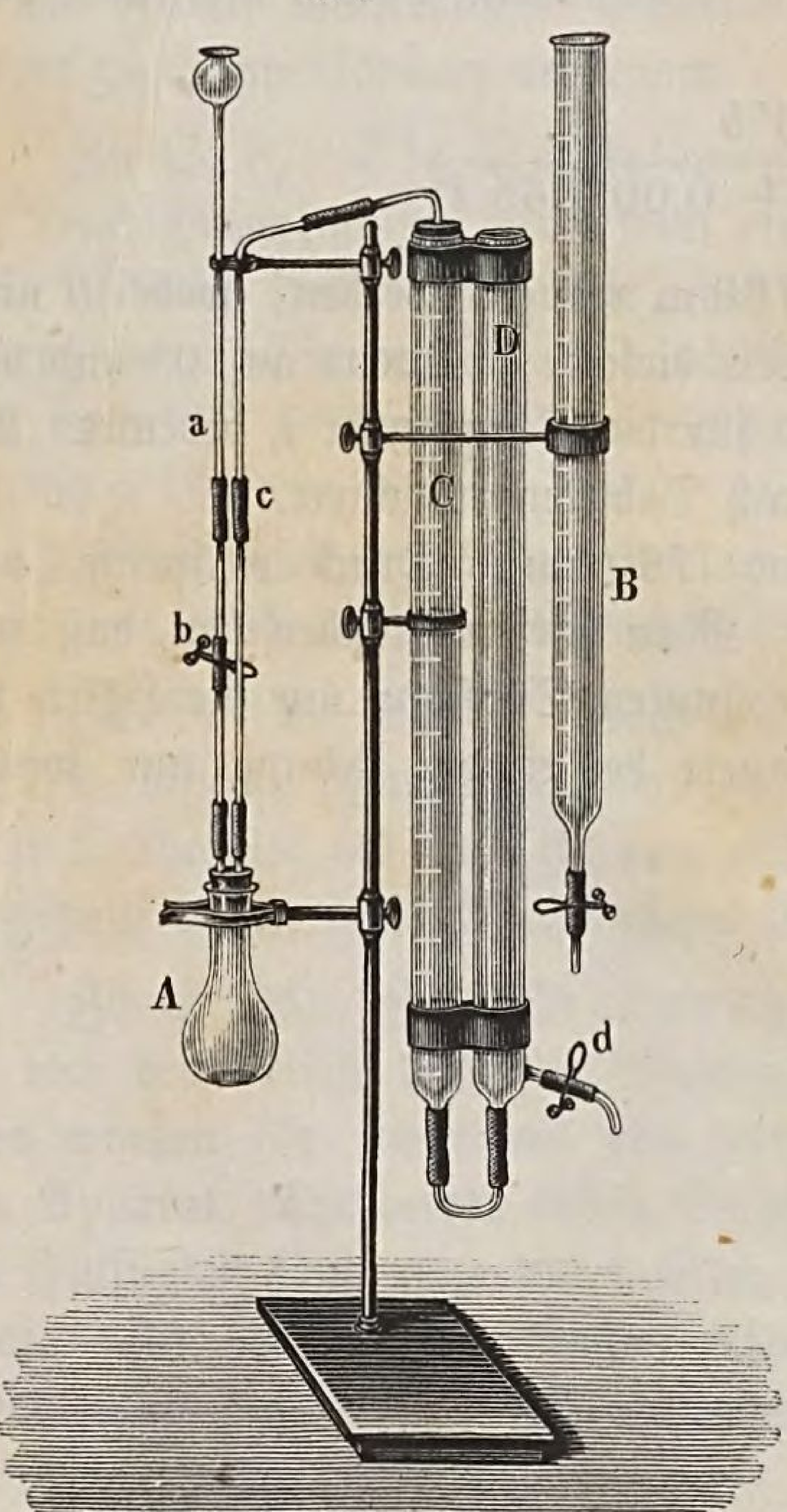
Erdmann'schem Schwimmer versehene) Bürette durch bloßes Oeffnen des seitlichen Quetschhahns mit Barytwasser gefüllt wird; die bei dem Ablassen des Büretteninhaltes nachströmende Luft kommt aus der Vorrathsflasche, kann aber in diese selbst erst durch Natronkalkröhren gelangen, welche sie ihrer Kohlensäure berauben. (In der Figur ist der Kautschukschlauch des im Korke der Bürette steckenden Rohres irriger Weise mit den Natronkalkröhren, statt mit dem hier frei erscheinenden dritten Rohre im Korke der Flasche verbunden.)

Als Indicator wendet man gewöhnlich Lackmustinctur an; doch empfiehlt sich noch mehr eine alkoholische Corallinlösung, bei welcher der Uebergang aus dem Purpurroth der alkalischen in das Hellgelb der sauren Flüssigkeit schärfer als die Uebergänge beim Lackmus und selbst den meisten Farbenblinden deutlich ist. Von Dimethylanilinorange ist schon S. 298 die Rede gewesen.

Bei Anwendung von Barytwasser und Lackmustinctur darf man nur so weit gehen, bis die vorher rothe Flüssigkeit eben violett geworden ist und beim Umschütteln so bleibt. Nach einigem Stehen geht das Violett wieder in eine röthere Nüance über, was man nicht beachten darf.

Wenig zu empfehlen ist die merkwürdiger Weise in Handels- und agricultur-chemischen Laboratorien häufig ausgeübte Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksalzen durch Glühen mit Natronkalk nach der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung. Wo sehr viele Bestimmungen der Art zu machen sind, empfiehlt sich das Knop'sche Azotometer, Fig. 89.

Fig. 89.



Dieses Instrument benutzt die Thatsache, daß eine mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron, oder auch eine solche von unterbromigsaurem Natron, welche aber beide jedenfalls einen großen Ueberschuß von freiem Alkali enthalten müssen, die Ammoniaksalze fast augenblicklich unter Entbindung ihres gesammten Stickstoffgehaltes in Form von Stickstoffgas zersetzen. Man stellt eine solche Lösung dar, indem man 200 g Natronhydrat in 1 l Wasser löst und in die möglichst (am besten mit Eis) abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren 25 g Brom einfließen läßt. Diese Lösung hält sich nicht sehr lange, sondern zersetzt sich unter Sauerstoffabgabe. Die Entwickelung des Stickstoffgases geschieht in dem bis zu einer Marke im Halse 100 ccm fassenden Kolben *A*, seine Messung in der Gasbürette *B*, welche auch 100 ccm faßt und in 0,2 ccm

getheilt ist. Man löst die zu untersuchende Substanz in einem 100-ccm-Kolben auf, giebt sie in die Bürette *B* und läßt 50 ccm davon in den Kolben *A* ein. Inzwischen wird das Trichterrohr *a* mit der Lösung des unterbromigsauren Natrons gefüllt, und der Quetschhahn *b* geöffnet, so daß die Flüssigkeit auch den unteren Theil des Rohres ganz erfüllt. Durch Eingießen von Wasser in *D* füllt man nach Lösung der Verbindung *c* das Rohr *D* und die Gasbürette *C* mit Wasser bis genau zum Nullpunkte. Nun steckt man den Kolben *A* auf seinen Kork, stellt die Verbindung bei *c* wieder her und überzeugt sich, ob alles dicht schließt, indem man etwas Wasser bei *d* ablaufen läßt; der Wasserstand in *C* wird jetzt auch sinken, durch Ausdehnung der Luft in *A*, soll aber sofort constant werden und auch so bleiben. Man läßt nun durch Oeffnung des Quetschhahns *b* ein wenig von dem unterbromigsauren Natron nach *A* fließen; der Stickstoff entwickelt sich unter Aufbrausen und tritt nach *C* über. Man läßt von Zeit zu Zeit etwas Wasser aus *d* ab, um das Ueberlaufen desselben aus *D* zu verhüten. Bei Nachlassen der Einwirkung läßt man wieder mehr unterbromigsaures Natron durch den Trichter nachfließen, bis die Flüssigkeit die Marke im Halse erreicht hat. Man hat jetzt sämmtlichen Stickstoff und außerdem 50 ccm Luft nach *C* übergepreßt, wozu nun noch 0,3 ccm für die beim Anstecken der Kautschukverbindung *c* eintretende Luft kommt. Nun stellt man das Wasserniveau in *C* und *D* gleich, liest ab und findet durch Subtraction von 50,3 das Volum des ausgetriebenen Stickstoffs. Das so gefundene Volum muß aber nach der Formel

$$V_1 = \frac{V b}{0,76 \times (1 + 0,003665\ t)}$$

auf die Temperatur 0^0 und den Druck 0,760 m reducirt werden, wobei *b* nicht die direct abgelesene Barometerhöhe, sondern dieselbe, reducirt auf 0^0 und vermindert um die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur *t*, bedeutet. Bekanntlich werden alle solche Reductionen durch Tabellen erleichtert.

Jedem Cubikcentimeter von 0^0 und 760 mm Druck entspricht nun 0,0012566 g N oder 0,0015259 g NH_3. Man darf nicht übersehen, daß man von der aufgelösten und auf 100 ccm verdünnten Substanz nur die Hälfte zur Analyse verwendet hat. Jeder Versuch dauert bei einiger Uebung nur wenige Minuten.

Nachträge.

Zu S. 5. Nach Roscoe[1]) war das erste Product, welches in England aus Steinkohlentheer erhalten wurde, Brennnaphta, und erst später zeigte Bethell's Kreosotirverfahren die Möglichkeit einer Verwerthung der schweren Oele. Die Menge des gegenwärtig per Jahr (in England) destillirten Theeres beträgt 410 000 t.

Nach Longstaff[2]) hingegen errichtete dieser selbst zusammen mit Dalston die erste Theerdestillation zu Leith im Jahre 1822. Das geistige Destillat ging in die Fabrik wasserdichter Gewebe von Mackintosh; der ganze Rückstand wurde zu Lampenschwarz verbrannt.

Zu S. 8. Die Darstellung von Theer bestimmter Qualität bei der Leuchtgaserzeugung wird nach einem Vorschlage von Hegener (D. R. P. Nr. 14 889) dadurch bezweckt, daß die Gasretorten zwei getrennte Vorlagen haben, deren Eintauchröhren durch Ventile abgeschlossen werden können. Man läßt nach dem Füllen der Retorten die ersten, wenig leuchtenden und wenig Theer haltenden Gase in die eine, später die leuchtenden und benzolreicheren Theer haltenden Gase durch die andere Vorlage gehen, und stellt gegen Ende der Destillation, wo wieder weniger leuchtendes Gas kommt, auf die erste Vorlage um.

Zu S. 42. Xylol. Nach den neuesten Mittheilungen von O. Jacobsen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2628) enthalten manche Rohxylole weit mehr Orthoxylol als im Text angegeben (was ich selbst S. 43 als wahrscheinlich hingestellt habe), nämlich mindestens 20 bis 25 Proc.

Zu S. 84. Zur Trennung von Ammoniakwasser und Theer ist von der Berlin-Anhalter Maschinenbauactiengesellschaft ein Patent[3]) genommen worden für einen aus drei terrassenförmig aufgestellten Gefäßen bestehenden Apparat. Die beiden ersten Gefäße werden durch Dampf (indirect) erwärmt; die Flüssigkeit läuft oben auf breiten, flachen Rinnen in das nächst tiefere Gefäß über. In dem tiefsten Kasten erfolgt die Trennung; der Theer läuft unter einer nicht ganz auf den Boden gehenden Scheidewand weg und steigt an einem

[1]) Soc. of chem. industry, Proceed. of 1st. Gen. Meet. p. 8. [2]) Ibid. p. 13. [3]) D. R. P. 15 255.

Rande des Kastens in die Höhe, während das Ammoniakwasser unter einer den Theerschaum zurückhaltenden Wand auf der anderen Seite oben wegläuft. Das Ganze ist also auf continuirlichen Betrieb berechnet.

Zu S. 108. Fractionirte Destillation. Weitere hierfür erhebliche Mittheilungen finden sich in dem Aufsatze von Konowalow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2224 und 2678.

Zu S. 165. Analyse des Anthracens. Die Gegenwart des so schädlichen Paraffins (vgl. S. 160) kann nach Allen (Commercial Organic analysis II, 99) in folgender Weise entdeckt werden: Man erhitzt 10 g des Anthracens mit 108 ccm (= 200 g) starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Auflösung, also etwa 10 Minuten, wobei erheblichere Mengen von Paraffin sich als Oeltröpfchen an der Oberfläche zeigen werden. Die Lösung gießt man vorsichtig in ein hohes Becherglas, welches 500 ccm Wasser enthält, rührt gut um und läßt abkühlen. Das Paraffin wird an die Oberfläche steigen; es wird nach dem Erkalten abgenommen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier getrocknet und gewogen. Im schottischen Anthracen findet man meist zwischen 2 und 5 Proc. Paraffin.

Abgesehen von der im Text angeführten Anthracenprobe von Meister, Lucius und Brüning, welche für Verkaufszwecke fast überall die allein übliche ist, wenden nach Nickels (mitgetheilt von Allen, a. a. O. S. 113) manche Alizarinfabriken folgende modificirte Methode an, welche den Fabrikoperationen mehr angepaßt ist. Man arbeitet nämlich in sehr verdünnten Lösungen, wodurch das Anthracen in Chinon übergeht, aber die fremden Kohlenwasserstoffe kaum verändert werden. Letztere werden bei der darauf folgenden Behandlung mit Schwefelsäure in lösliche Producte umgewandelt, und nach einer zweiten Behandlung bleibt fast ganz reines Anthrachinon zurück. Bei sorgsamer Arbeit und einiger Uebung bekommt man constante und sehr genaue Resultate durch diese Fabrikoperation en miniature. Die wichtigste Fehlerquelle ist unvollkommene Verwandlung des Anthracens in Chinon, in Folge wovon es dann durch die Schwefelsäure ebenfalls mit aufgelöst wird; aber hiergegen kann man sich durch mikroskopische Prüfung des Oxydationsproductes sichern. Folgendes sind die Einzelheiten des Verfahrens:

10 g Anthracen werden in einem Mörser zu unfühlbarem Pulver zerrieben und mit 20 g saurem chromsaurem Kali gründlich durchgerieben; die Mischung wird in einer großen Porzellanschale mit 1 l Wasser zum Kochen erhitzt und 30 g Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, in kleinen Portionen im Verlaufe einer Stunde zugegeben, unter beständigem Kochen und Umrühren der Flüssigkeit. Man kocht noch drei Stunden unter beständiger Erneuerung des verdunstenden Wassers, da man nur in so verdünnten Lösungen das Anthracen zu Chinon oxydiren kann, ohne zugleich seine Begleiter zu oxydiren. Man filtrirt dann, wäscht den Rückstand, bis alles Chromsalz völlig entfernt ist, trocknet bei 100° und erfährt so das Gewicht des „rohen Fabrik-Chinons“, welches 40 bis 50 Proc. reines Chinon enthält. Ehe man es reinigt, löst man eine Spur davon in heißem Benzol, giebt einen Tropfen der Lösung auf ein Mikroskop-Objectglas, läßt auskrystallisiren, bedeckt mit einem Deckglase und beobachtet unter

dem Mikroskop, ob sich unoxydirtes Anthracen in scharfen, kantigen, übereinander liegenden Tafeln zeigt, welche weder mit den sternförmig gruppirten Nadeln des Anthrachinons, noch mit den anderen Kohlenwasserstoffen (?), außer etwa mit Naphtalin, verwechselt werden können. Wenn also kein Anthracen mehr da ist, reinigt man jetzt das rohe Chinon wie folgt. Man erhitzt es in einer kleinen, flachen Schale mit seinem vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade unter Umrühren und stellt dann die Schale neben eine größere Schale mit heißem Wasser unter eine Glocke, wobei die Schwefelsäure sich allmälig verdünnt und das Chinon auskrystallisirt. Nach 12 Stunden taucht man die Schale in 500 ccm Wasser ein und bringt zum Kochen, läßt abkühlen, filtrirt, wäscht den Rückstand bis ganz säurefrei und behandelt ihn auf dem Filter mit verdünnter kochender Natronlauge (1,04 specif. Gew.), bis das Filtrat farblos abläuft. Dann wäscht man die Natronlauge mit warmem Wasser aus, trocknet den Rückstand bei 100^0 und wägt. Das Product ist grüngrau oder schiefergrau, deutlich krystallinisch und enthält 80 bis 95 Proc. wirkliches Anthrachinon. Man entnimmt davon ca. 1 g (genau gewogen) und erhitzt dies 10 Minuten im Wasserbade mit dem zehnfachen Gewichte starker Schwefelsäure, setzt einer feuchten Atmosphäre aus, löst in Wasser, filtrirt, behandelt mit Natronlauge &c., ganz wie vorher. Jetzt erhält man ganz reines Anthrachinon, dessen Gewicht auf das des halbgereinigten berechnet wird, von dem es entnommen war.

Zu S. 214. Darstellung von reiner Carbolsäure. Statt der wiederholten Rectificationen des „Phenylenöls“ gewinnt man neuerdings auf billigerem Wege eine Mehrausbeute an krystallisirter Carbolsäure, indem man das „Phenylenöl“ durch Kältemaschinen abkühlt. In England braucht man dazu Liebe'sche Aethermaschinen; Linde'sche Ammoniakmaschinen wären entschieden vorzuziehen.

Zu S. 269. Eigenschaften des Handelsbenzols. Nach Allen (Commercial organic analysis II, 77 u. 78) soll gutes 90procentiges Benzol enthalten: 70 Proc. Benzol, 24 Proc. Toluol, eine Spur Xylol und 4 bis 6 Proc. Schwefelkohlenstoff, Acetylen (?) und leichte Kohlenwasserstoffe. Es soll farblos und nicht opalisirend sein. Das specifische Gewicht englischer Benzole schwankt zwischen 0,880 und 0,888 bei $15,5^0$, doch ist dieses Kennzeichen nicht ganz zuverlässig, da durch zufällige Ausgleichung der Beimischungen des schwereren Schwefelkohlenstoffs und der leichteren Grenzkohlenwasserstoffe &c. ein dem richtigen nahe kommendes specifisches Gewicht entstehen kann. Schottische 90procentige Benzole enthalten wenig Schwefelkohlenstoff, aber viel leichte Kohlenwasserstoffe, und zeigen daher oft nur 0,871 specifisches Gewicht.

Das im Text „50procentig“ genannte Benzol nennt Allen „50/90-procentiges“, weil es bis 100^0 50 Proc., bis 120^0 90 Proc. abgeben soll. Es enthält fast gar keinen Schwefelkohlenstoff und leichte Kohlenwasserstoffe, aber mehr Toluol und Xylol als 90procentiges Benzol; sein specifisches Gewicht ist etwa 0,880.

Von 30procentigem Benzol sollen 30 Proc. bis 110^0 und 90 Proc. bis 120^0 übergehen; es besteht hauptsächlich aus Toluol und Xylol.

Auflösungsnaphta soll 8 bis 30 Proc. bis 130° und 90 Proc. bis 160° abgeben. Nach Allen bestände sie hauptsächlich aus Toluol und Xylol, mit merklichen Mengen von Cumol „und noch höheren Homologen“ und einigen Procenten Naphtalin. Dies kann jedoch nach den Siedepunkten kaum richtig sein; Toluol ist nur noch sehr wenig darin, dagegen sehr viel von Trimethylbenzolen, und „höhere Homologe“ sind bis jetzt im Steinkohlentheeröl weder nachgewiesen noch theoretisch wahrscheinlich (vgl. S. 36). Naphtalin sollte auch so gut wie ganz fehlen (S. 256).

Allen giebt folgende Tabelle über die Resultate, welche man erhält, wenn man 100 ccm Benzol ꝛc. nach der S. 274 beschriebenen englischen Methode destillirt und nach Uebergehen von je 10 ccm das Thermometer beobachtet:

	Sehr guter Vorlauf	Gutes 90proc. Benzol	Schottisches 90proc. Benzol	50proc. Benzol	30proc. Benzol	Auflösungs-naphta	Mischung von 70 Proc. reinem Benzol mit 30 Proc. reinem Toluol
	Specif. Gew.	Specif. Gew.	Specif. Gew.	Specif. Gew.	Specif. Gew.	Specif. Gew.	Specif. Gew.
	—	0,882	0,873	0,880	0,875	0,877	0,880
Der erste Tropfen kommt bei	—	82°	—	—	—	—	85,4°
10 Proc. kommen bei . .	96°	83¼	84½°	94°	97°	128½°	86,6
20 „ „ „ . .	99½	84½	85	95	98	130	87,2
30 „ „ „ . .	102	85	85¾	96½	99½	132½	87,8
40 „ „ „ . .	107	85¾	86½	98	101	135	88,8
50 „ „ „ . .	111	86¾	87¾	100	104	137	89,8
60 „ „ „ . .	119	88	89	102½	106	140	91,4
70 „ „ „ . .	128	89¾	91½	106	109½	143½	93,2
80 „ „ „ . .	145	92½	94¾	110½	113½	148½	96,2
90 „ „ „ . .	170	—	—	120	120	156	102,6
92 „ „ „ . .	—	100	100	—	—	—	—
95 „ „ „ . .	—	—	—	—	—	—	107,0

Was für einen Unterschied es macht, wenn man den Schwefelkohlenstoff (nach der S. 275 angegebenen Methode) entfernt, und ferner, wenn man statt der rohen Fractionirung in einer gewöhnlichen Retorte in einem Kolben mit Linnemann'schem Aufsatz (drei Glaskugeln mit Platindrahtnetzen) destillirt, zeigt die folgende Tabelle von Nickels, welche die mit derselben Originalprobe auf dreierlei Art erhaltenen Resultate giebt:

	A 90proc. Benzol nach der gewöhnlichen Methode destillirt Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	B Dasselbe, aber nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	C Wie B, aber mit dem Dreikugelaufsatze destillirt Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$
Specifisches Gewicht	0,884	0,881	0,881
Der erste Tropfen kommt bei	79,5°	83,4°	—
5 Proc. kommen bei . . .	—	84,2	81,25°
10 „ „ „ . . .	—	84,3	82,0
20 „ „ „ . . .	—	85,0	82,8
25 „ „ „ . . .	84,0	—	—
30 „ „ „ . . .	85,0	85,8	83,0
40 „ „ „ . . .	85,4	86,4	83,5
50 „ „ „ . . .	86,4	87,1	84,7
60 „ „ „ . . .	88,0	88,3	85,3
70 „ „ „ . . .	90,0	90,0	86,5
80 „ „ „ . . .	93,0	93,0	89,3
90 „ „ „ . .	100,0	100,0	100,0
95 „ „ „ . . .	—	112,4	111,8

Durch wiederholte Fractionirung einer größeren Menge mit dem Dreikugelapparat ꝛc. erhielt Nickels folgende Resultate für die wirkliche Zusammensetzung dieses Benzols:

Schwefelkohlenstoff (entfernt durch alkoholisches Kali) . 1,5 Proc.
Leichte Kohlenwasserstoffe, specifisches Gewicht 0,872
(nicht nitrirbar; vermuthlich hauptsächlich Amylen) 3,5 „
Benzol, C_6H_6, specifisches Gewicht 0,885, innerhalb 2°
destillirend. . . . . 78,4 „
Toluol, C_7H_8, specifisches Gewicht 0,8715, innerhalb 2°
destillirend. . . . . 16,6 „

Tabelle zur Reduction des specifischen Gewichts leichter Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen auf die Normaltemperatur von 15,5° C. = 12,3° R. = 60° F.

1. Für specifische Gewichte von 0,880 und darunter.

Temperaturgrade	2	4	6	8	10	12	13½	15,5°	17½	19½	21½	23	25	27	29	
Abzuziehen	0,0105	0,009	0,008	0,006	0,0045	0,003	0,002	0	0,001	0,0025	0,004	0,0055	0,007	0,008	0,009	Zuzusetzen

2. Für specifische Gewichte zwischen 0,880 und 0,920.

Temp.	2	4	5½	7	9	10½	12	14	15,5°	17	19	20½	22	24	25½	27	29	
Abzuziehen	0,0100	0,0085	0,0075	0,0065	0,005	0,004	0,0025	0,001	0	0,001	0,0025	0,0035	0,005	0,006	0,007	0,008	0,0095	Zuzusetzen

3. Für specifische Gewichte zwischen 0,920 und 0,960.

Temp.	1½	3	4½	6	7	8½	10	11½	13	14	15,5°	17	18	19½	21	22½	24	25	26½	28	29½	
Abzuziehen	0,010	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	D	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	Zuzusetzen

Anmerkung. Die Reductionsscala ist nicht dieselbe für höhere oder niedrigere specifische Gewichte; daher sind drei verschiedene Tabellen gegeben. Wenn die beobachtete Temperatur unter der normalen ist, muß man die bezeichneten Größen von dem scheinbaren specifischen Gewichte abziehen, um das specifische Gewicht bei der Normaltemperatur zu erhalten; ist dagegen die beobachtete Temperatur über der normalen, so muß man die betreffenden Zahlen zusetzen.

Tabelle

zur Vergleichung der specifischen Gewichte mit den Aräometern von Baumé, Cartier und Beck; nach Duflos.

(Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.)

Grade	Baumé	Cartier	Beck	Grade	Baumé	Cartier	Beck
0	—	—	0	17	0,952	0,955	0,9090
1	—	—	0,9941	18	0,946	0,948	0,9042
2	—	—	0,9983	19	0,940	0,941	0,8994
3	—	—	0,9826	20	0,933	0,934	0,8948
4	—	—	0,9770	21	0,927	0,928	0,8900
5	—	—	0,9714	22	0,921	0,921	0,8854
6	—	—	0,9659	23	0,915	0,914	0,8808
7	—	—	0,9604	24	0,909	0,908	0,8762
8	—	—	0,9550	25	0,903	0,901	0,8717
9	—	—	0,9497	26	0,898	0,895	0,8673
10	1,000	—	0,9444	27	0,892	0,889	0,8629
11	0,993	1,000	0,9392	28	0,886	0,883	0,8585
12	0,986	0,992	0,9340	29	0,881	0,877	0,8542
13	0,979	0,985	0,9289	30	0,875	0,871	0,8500
14	0,972	0,977	0,9239	31	0,870	0,865	0,8457
15	0,966	0,970	0,9189	32	0,864	0,859	0,8415
16	0,959	0,962	0,9139				

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

Berichtigung.

Seite 274, Zeile 6 von oben lies: „reinem“ statt „seinem“.
